



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LA CENIZA
PROVENIENTE DE LA COMBUSTIÓN EN LA CALDERA DE LA
EMPRESA ENDESA-BOTROSA PARA LA OBTENCIÓN DE
ZEOLITA”**

Trabajo de Titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: ERIKA VANESSA ZAMBRANO BARRAGÁN

DIRECTORA: ING. MAYRA PAOLA ZAMBRANO VINUEZA

Riobamba - Ecuador

2019

©2019, Erika Vanessa Zambrano Barragán

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERIA QUÍMICA

El Tribunal de Trabajo de titulación certifica que el trabajo de titulación Tipo Investigación: **“Estudio de las propiedades de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la Empresa Endesa-Botrosa para la obtención de zeolita”**, de responsabilidad de la señorita ERIKA VANESSA ZAMBRANO BARRAGÁN, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Ing. Mayra Paola Zambrano Vinueza

.....

2019-07-08

**DIRECTORA DEL TRABAJO
DE TITULACIÓN**

Ing. Zoila Valeria Tapia González

.....

2019-07-08

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Yo, Erika Vanessa Zambrano Barragán, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Erika Vanessa Zambrano Barragán

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación se lo dedicó inmensamente a mis padres, quienes con su amor, paciencia, sacrificio y esfuerzo han sido mi guía en cada etapa de mi vida para continuar en este proceso de aprendizaje tanto académico como personal.

A mi hermana quien ha sido mi mejor amiga, confidente y que ha estado presente en este largo camino, siempre con su forma de ser tan especial cuidándome y siendo la mejor hermana del mundo.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

ERIKA

AGRADECIMIENTO

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por estar para mí en todo momento de dificultad, por darme la esperanza ante cualquier adversidad, por permitir culminar esta etapa de vida profesional.

Agradezco a mis padres Elisa Barragán y Eric Zambrano, por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación.

A mi hermana Jeniffer Zambrano, por ser parte importante de mi vida y ser la unión en mi familia por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado.

Le agradezco la confianza y el apoyo a mi directora de trabajo de titulación la Ing. Mayra Zambrano como también a la Ing. Valeria Tapia, quienes, a más de ser unas personas de gran calidad humana, fueron un apoyo y soporte en la realización del presente trabajo.

Gracias a la empresa ENDESA – BOTROSA por creer en mi trabajo y haberme brindado la oportunidad para el desarrollo de esta tesis. Mucha gratitud para el Ing. Luis Salcedo por el apoyo y facilidades que me fueron otorgadas.

Profesores.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda mi carrera profesional porque todos han aportado con un granito de arena a mi formación, y en especial a mis profes al Dr. Juan Ramos, Ing. Mónica Andrade, Ing. Elena Urquizo, Ing. Marlene García, Ing. Cristina Calderón, al Ing. Daniel Chuquín, Ing. Marco Chuiza por su enseñanza y más que todo por su amistad.

Quiero expresar mi agradecimiento especial a la Dra. Gina Álvarez por su valiosa colaboración, por su paciencia y experiencia quien compartí momentos inolvidables porque a más de ser una gran profesional goza de una amplia generosidad. Su calidad humana no tiene límites, sus consejos los llevare por siempre en mi corazón.

A mis amigos por todos los momentos que pasamos juntos. Por las tareas que juntos realizamos y por todas las veces que a mí me explicaron gracias. Por la confianza que en

mi depositaron Andrea M, Cristina H, Gabriela C, Gabriela M, Gabriela T, Janina B, Jessenia Ch, Joe M, Jorge O, Juan V, Karen R, Katty C, Kerly C, Liliana O, Lisbeth D, Maribel M, Marcia G, Oscar O, Paola H, Paúl H, Paúl Z, Raquel T, Rodney R, Silvia M, Verónica T, Viviana C. En especial a mis pelagatillos Jorge V, José B, Juan H, Ronny R, Mario F, Ricardo P, Víctor U, por cada momento compartido, apoyo demostrado y por cada abrazo brindado.

A Terry Solís por ser un gran amigo y compañero por el apoyo, por su tiempo, amistad y por los conocimientos recibidos.

A mis mejores amigas Carolina F, Cristina L, Eveling A, Wendy P, Verónica S, han estado para mí compartiendo momentos felices, pero así mismos momentos tristes de nuestras vidas. Estas mujeres las quiero demasiado porque su amistad no tiene precio las incondicionales, mis hermanas de toda la vida.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que agradezco su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Para ellos: Muchas gracias y que Dios los bendiga.

ERIKA

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO I	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Identificación del problema	1
1.2. Justificación del proyecto	3
1.3. Objetivos	4
1.3.1. General	4
1.3.2. Específicos	4
CAPÍTULO II	
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Antecedentes de la investigación	5
2.2. Marco conceptual	6
2.2.1. Cenizas de madera	6
2.2.2. Método de Mohr	6
2.2.2.1. Reacciones del Método de Mohr	7
2.2.3. Filtración	7
2.2.3.1. Métodos de Filtración	7
2.2.4. Zeolita	9
2.2.5. Tipos de zeolita	11
2.2.5.1. Zeolita tipo NaA	11
2.2.5.2. Zeolitas tipo NaX y NaY	12
2.2.6. Propiedades de las zeolitas	13
2.2.6.1. Porosidad	13
2.2.6.2. Adsorción	13
2.2.6.3. Intercambio iónico	14
2.2.7. Síntesis de zeolitas	15
2.2.8. Cristalización	16
2.2.9. Espectroscopía Infrarroja	17
2.2.10. Caracterización de las zeolitas mediante espectroscopia infrarroja	17
2.2.11. Adsorción	19
2.2.12. Remoción de metales pesados	20
2.2.13. Espectroscopia de absorción atómica	20
2.2.13.1. Proceso de absorción atómica	21
CAPÍTULO III	
3. METODOLOGÍA	22

3.1.	<i>Hipótesis y generación de variables</i>	22
3.1.1.	<i>Hipótesis general</i>	22
3.1.2.	<i>Hipótesis específicas</i>	22
3.1.3.	<i>Identificación de variables</i>	22
3.1.3.1.	<i>Variables Independientes</i>	22
3.1.3.2.	<i>Variables dependientes</i>	23
3.1.4.	<i>Operacionalización de variables</i>	24
3.1.5.	<i>Matriz de consistencia</i>	25
3.2.	Tipo y diseño de la investigación	28
3.3.	Unidad de análisis	28
3.4.	Población de estudio	28
3.5.	Muestra	28
3.6.	Selección de la muestra	29
3.7.	Técnicas de recolección de datos	29
3.7.1.	<i>Caracterización Fisicoquímica de la ceniza</i>	30
3.7.1.1.	<i>Determinación de aluminio espectrofotometría UV-Visible</i>	30
3.7.1.2.	<i>Determinación de arsénico por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente</i>	31
3.7.1.3.	<i>Determinación de cadmio por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente</i>	32
3.7.1.4.	<i>Determinación de calcio y magnesio por método volumétrico</i>	33
3.7.1.5.	<i>Determinación de conductividad por método electrométrico</i>	34
3.7.1.6.	<i>Determinación de cromo por método espectrofotometría UV-visible</i>	35
3.7.1.7.	<i>Determinación de hierro por método espectrofotometría visible</i>	36
3.7.1.8.	<i>Determinación de plomo por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente</i>	37
3.7.1.9.	<i>Determinación de mercurio por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente</i>	38
3.7.1.10.	<i>Determinación de pH por método electrométrico</i>	39
3.7.1.11.	<i>Determinación de sílice por método espectrofotometría visible</i>	40
3.7.1.12.	<i>Determinación de zinc por método espectrofotometría visible</i>	41
3.7.1.13.	<i>Determinación de Humedad con termobalanza</i>	42
3.7.1.14.	<i>Determinación de pérdidas por calcinación</i>	43
3.7.2.	<i>Síntesis de Zeolita</i>	44
3.7.2.1.	<i>Recolección de la ceniza</i>	44
3.7.2.2.	<i>Pre-tratamiento de la ceniza</i>	44
3.7.2.3.	<i>Fusión Alcalina</i>	44

3.7.2.4.	<i>Post-tratamiento de la zeolita</i>	45
3.7.3.	<i>Optimización de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada</i>	45
3.7.3.1.	<i>Determinación de la presencia de zeolita por difracción de rayos X</i>	48
3.7.3.2.	<i>Determinación de la presencia de zeolita por espectroscopia infrarroja</i>	49
CAPÍTULO IV		
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1.	Análisis de resultados	50
4.1.1.	<i>Caracterización fisicoquímica de la ceniza</i>	50
4.1.2.	<i>Obtención de zeolita</i>	51
4.1.3.	<i>Efecto de la relación másica entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada en la eficiencia de la zeolita para la remoción de plomo</i>	53
4.2.	Pruebas de hipótesis	54
4.2.1.	<i>Hipótesis general</i>	54
4.2.2.	<i>Hipótesis específicas</i>	57
4.2.2.1.	<i>Primera hipótesis</i>	57
4.2.2.2.	<i>Segunda hipótesis</i>	57
4.2.2.3.	<i>Tercera hipótesis</i>	57
4.2.2.4.	<i>Cuarta hipótesis</i>	58
4.3.	Discusión	60
CONCLUSIONES		63
RECOMENDACIONES		64
BIBLIOGRAFÍA		
ANEXOS		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2:	Disolventes de uso más frecuente para cristalización.....	16
Tabla 2-2:	Asignaciones infrarrojas para zeolitas	18
Tabla 1-3:	Operacionalización de variables.	24
Tabla 2-3:	Matriz de consistencia	25
Tabla 3-3:	Determinación de aluminio por Standard Method 3500.....	30
Tabla 4-3:	Determinación de arsénico por el método EPA 6020.....	31
Tabla 5-3:	Determinación de cadmio por el método EPA 6020.	32
Tabla 6-3:	Determinación de calcio y magnesio por Standard Method 3500.....	33
Tabla 7-3:	Determinación de conductividad por Standard Method 3500.	34
Tabla 8-3:	Determinación de cromo total por Standard Method 3500.....	35
Tabla 9-3:	Determinación de hierro total por Standard Method 3500.	36
Tabla 10-3:	Determinación de plomo por el método EPA 6020.....	37
Tabla 11-3:	Determinación de mercurio por el método EPA 6020.....	38
Tabla 12-3:	Determinación de pH por Standard Method 4500 H+ /B	39
Tabla 13-3:	Determinación de sílice por Standard Method 4500.....	40
Tabla 14-3:	Determinación de zinc por Standard Method 3500.	41
Tabla 15-3:	Determinación de humedad por Standard Method 4500.	42
Tabla 16-3:	Determinación de pérdidas por calcinación con el uso de mufla.....	43
Tabla 17-3:	Determinación de la presencia de zeolita por difracción de rayos X por el modelo D2 Phaser.....	50
Tabla 18-3:	Determinación de la presencia de zeolita por espectrofotometría infrarroja.....	50
Tabla 1-4:	Caracterización química de la ceniza volante.....	50
Tabla 2-4:	Caracterización complementaria de la ceniza volante.....	51
Tabla 3-4:	Resultados experimentales obtenidos en la obtención de zeolita por triplicado en función de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada.....	52
Tabla 4-4:	Resultados experimentales del porcentaje de remoción de plomo en agua en función de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada.....	53
Tabla 5-4:	Resultados del análisis de la zeolita obtenida por difracción de rayos X.....	55
Tabla 6-4:	Resultados del análisis por espectroscopia de infrarrojo de los picos de transmitancia (%) en función del número de onda (cm ⁻¹) de la zeolita obtenida.	56
Tabla 7-4:	Resultados del análisis ANOVA para la eficiencia de remoción de plomo en función de los índices de masa.	58

Tabla 7-4:	Resultados del análisis ANOVA para el rendimiento del proceso en función de los índices de masa.....	59
-------------------	--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2:	Formas de plegar un papel filtro.	8
Figura 2-2:	Filtración por gravedad con un papel de filtro estriado.....	8
Figura 3-2:	Filtración al vacío con embudo Buchner.....	9
Figura 4-2:	(a) Uniones de silicatos y aluminatos, que se simplifican en la estructura como la de (b), donde las líneas representan puentes de oxígeno (-O-) y las intersecciones de las líneas, las posiciones de los átomos de aluminio o de silicio.....	10
Figura. 5-2:	Las estructuras mostradas en (c) y (d) se forman por la diversidad de uniones entre unidades de (b). En (e), se tiene la estructura en Y, de un cristal de zeolita mostrando ventanas, jaulas y superjaulas.....	10
Figura 6-2:	Estructura de una zeolita NaA.....	11
Figura 7-2:	Cristalización de un sólido impuro.....	16
Figura 8-2:	Esquema de absorción atómica.	21
Figura 9-4:	Flujograma de producción de zeolita.	51

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-4: Determinación de la formación de zeolita a través de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier	55
Gráfico 2-4: Rendimiento del proceso en función de los índices de masa.....	60

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A: Caracterización fisicoquímicas de la ceniza.

Anexo B: Análisis de remoción del plomo.

Anexo C: Análisis de la muestra Z20 por difracción de rayos X.

Anexo D: Detalle de los procedimientos experimentales.

RESUMEN

La finalidad del presente trabajo de titulación fue realizar un estudio de las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA para la obtención de zeolita. La metodología utilizada para lograr el objetivo propuesto consistió en caracterizar con parámetros fisicoquímicos tales como humedad, porcentaje de inquemados, pH, conductividad, concentración de aluminio, silicio y metales pesados en general. La ceniza volante demostró tener una concentración de 451 mg/kg de aluminio y 8650 mg/kg de silicio, además de tener concentraciones trazas de metales pesados, idónea para la obtención de zeolita. En consecuencia, se diseñó el experimento respectivo con una etapa inicial de pretratamiento que consistió en la eliminación de inquemados por calcinación, un lavado con ácido clorhídrico al 10% para eliminar impurezas de hierro, precipitación de cloruros excedente mediante el método de Mohr y secado generándose una disminución del peso de ceniza equivalente a 6,96% en la eliminación de inquemados y 33,79% para el resto del pretratamiento aplicado. Se realizaron ensayos con diferentes relaciones másicas entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada mediante el método de fusión alcalina sin presentar diferencias significativas entre la eficiencia en la remoción de plomo en agua obteniéndose en todos los casos un porcentaje mayor a 99,5%. Sin embargo, la relación másica idónea se determinó como 2 a 1 (Z20) por maximizar el rendimiento del proceso en 30,901% y por presentar diferencias significativas con el promedio de los datos experimentales restantes. La presencia de zeolita en la muestra Z20 fue corroborada mediante un análisis de difracción de rayos X en 41,86% como mezcla de materiales zeolíticos entre los cuales el más importante en peso es la Anortita, una zeolita tipo X. Además, se utilizó un análisis de espectroscopía infrarroja donde se encontraron los picos de transmitancia encontrados en investigaciones previas.

PALABRAS CLAVE: <INGENIERIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA>, <FUSIÓN ALCALINA>, <REMOCIÓN DE PLOMO>, <DIFRACCIÓN DE RAYOS X>, <ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO>.

ABSTRACT

The following investigation's objective was to carry out a study of the characteristics of the ash coming from the combustion in the boiler of the company ENDESA-BOTROSA to obtain zeolite. The methodology used to achieve the proposed objective was to characterize with physical-chemical parameters such as humidity, percentage of unburned, pH, conductivity, the concentration of aluminum, silicon and heavy metals in general. The fly ash showed a concentration of 451 mg/kg of aluminum and 8560 mg/kg of silicon, in addition to having concentrations of heavy metals, suitable for obtaining zeolite. Consequently, the respective experiment was designed with an initial stage of pretreatment that consisted of the elimination of unburned by calcination, it uses a wash with 10% hydrochloric acid to remove iron impurities, precipitation of excess chlorides by the Mohr method and drying generated a decrease in the weight of ash equivalent to 6.96% in the elimination of unburned and 33.79% for the rest of the pretreatment applied. Tests were carried out with different mass ratios between sodium hydroxide and ash pretreated by the alkaline fusion method without presenting significant differences between the efficiency in the lead removal in water, obtaining in all cases a percentage greater than 99.5%. However, the ideal mass ratio was determined as 2 to 1 (Z20) to maximize the yield of the process in 30.901% and to present significant differences with the average of the remaining experimental data. The presence of zeolite in the sample Z20 was corroborated by an X-ray diffraction analysis in 41.86% as a mixture of zeolite materials among which the most important in weight is the Anortite, a type X zeolite. In addition, it used an infrared spectroscopy analysis where there were the transmittance peaks in the previous investigation

KEYWORDS: <CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY>, <ALKALINE FUSION>, <LEAD REMOVAL>, <X-RAY DIFRACTION>, <INFRARED SPECTROSCOPY>

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Identificación del problema

En los años setenta, el Ecuador vivió un crecimiento importante de construcción urbana que reflejó un desabastecimiento de tableros de madera. Ante esta necesidad se crea en 1975, Enchapes Decorativos S.A. (ENDESA) para la producción de tableros contraenchapados y chapas decorativas. Gracias al repunte de las exportaciones, el grupo accionario toma la decisión de incluir la empresa Bosques Tropicales S.A. (BOTROSA) con lo cual se duplica la producción (ENDESA-BOTROSA, 2018, p. 1).

ENDESA-BOTROSA son industrias forestales ecuatorianas, constituidas con la finalidad de producir tableros contrachapados de madera, alistonados, chapas decorativas y productos afines que cumplan exigentes normas de calidad, para el mercado nacional e internacional. La empresa cuenta con una sólida experiencia de más de 40 años exportando sus productos a más de 10 países y sus certificaciones avalan un manejo forestal sostenible.

En la actualidad, las dos empresas procesan un volumen de 90,000 metros cúbicos de tableros contraenchapados y chapas decorativas aproximadamente; de los cuales el 35% abastece al mercado local y el 65% se exporta. (ENDESA-BOTROSA, 2018, p. 1).

Los residuos de madera generados en cada uno de los procesos, se transportan a través de bandas transportadoras o transportadores mecánicos hacia el lugar donde se encuentran instaladas tres astilladoras, que reducen a los residuos de madera a pedazos para ser aprovechados como combustible en las calderas de la empresa.

Los procesos de secado de láminas de madera y el prensado en caliente, utilizan como fuente de energía el calor residual del aceite térmico, calor que lo obtiene por la transferencia de calor de los gases de combustión y radiación emitida por la combustión de residuos de madera y el aceite que circula en los radiadores de una caldera Vyncke en un circuito cerrado.

El proceso de combustión en la caldera genera como subproducto principal las cenizas, por tal motivo la empresa está interesada en la búsqueda de un tratamiento a la ceniza generada para

minimizar la contaminación y en lo posible darle un valor agregado al utilizarlo como materia prima para obtener otros productos.

En la actualidad la ceniza se utiliza únicamente como aditivo o complemento en la producción de diversos materiales entre los que se destacan:

Forma aglomerada:

- Aditivos en cemento y hormigón
- Fabricación de ladrillos
- Fabricación de áridos artificiales.
- Fabricación de materiales refractarios
- Aditivos sustitutivos en la industria cerámica.

En bruto:

- Construcción de caminos, ferrovías y material para pavimentos.
- Material de relleno en minería
- Aditivos para suelos (Goumans, et al., 1994, p. 5)

Las cenizas volantes tienen un alto contenido de aluminio y silicio los cuales son los componentes principales de la zeolita. Además, la granulometría de la ceniza le otorga una alta reactividad. Por los motivos antes citados las cenizas se consideran como un excelente material para la síntesis de zeolita.

1.2. Justificación del proyecto

Las cenizas volantes (fly ash, FA) son un subproducto de granulometría fina de la combustión de carbón y residuos madereros en calderos industriales, generalmente de centrales térmicas. En dichas centrales, las cenizas se acumulan diariamente, mezcladas con metales pesados y toxinas, creando uno de los problemas de gestión de residuos, más difíciles del mundo desarrollado (Farro, et al., 2015, p. 2)

La síntesis de zeolita a partir de cenizas volantes de carbón fue introducida como un resultado de su composición similar a ciertos materiales volcánicos tradicionales que son los precursores de la zeolita natural. El procedimiento convencional de síntesis de zeolita a partir de cenizas se lleva a cabo por activación alcalina hidrotermal. Las tasas de conversión varían usualmente entre 20-65% (Moreno, et al., 2002, p. 3).

Según, Ojha, et al., 2004, el método de fusión alcalina facilita la formación de aluminatos y silicatos de sodio altamente activos, los cuales tienen buena solubilidad en agua y mejoran la formación de zeolita. Mediante el uso de fusión seguido de un tratamiento hidrotérmico, los investigadores han desarrollado de manera selectiva zeolita tipo-X con bajo contenido de sílice.

La cantidad de ceniza generada en el caldero de la empresa ENDESA-BOTROSA está alrededor de 1143,031 kilogramos semanales. Este residuo constituye una oportunidad potencial de generar productos con mayor valor agregado para contribuir con las finanzas de la empresa y a su vez puede ser utilizada como fuente de materia prima que no ha sido explotada hasta la actualidad.

Por las argumentaciones antes mencionadas, se considera importante y necesario desarrollar el presente trabajo de investigación que tiene como finalidad estudiar las propiedades de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA para la obtención de zeolita.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

- Realizar un estudio de las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA para la obtención de zeolita.

1.3.2. Específicos

- Caracterizar la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA mediante análisis físico-químicos.
- Realizar el pretratamiento químico de la ceniza para la eliminación de impurezas.
- Obtener la zeolita por el método de fusión alcalina a partir de ceniza pretratada.
- Determinar la influencia de la relación entre hidróxido de sodio y cenizas en el porcentaje de remoción del ion plumboso en soluciones acuosas, de la zeolita obtenida.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la investigación

Las cenizas volantes están principalmente compuestas por varios óxidos derivados de compuestos inorgánicos, los cuales son un subproducto de la combustión de la madera. Las cantidades de los principales componentes de la ceniza en cuestión, óxido de silicio y aluminio, muestran ligeras variaciones según el tipo de carbón. La similitud en la composición de las cenizas volantes con algunas rocas volcánicas incitó a los investigadores a sumar esfuerzos en la síntesis de zeolita a partir de cenizas volantes.

En general, los procesos de síntesis de zeolita involucran la adición de una agente caustico a las cenizas volantes en suspensión a altas temperaturas. Según Höller & Wirsching, 1985 se utilizaron cenizas volantes como la materia prima para la síntesis de zeolita por método hidrotérmico. En adelante, un número considerable de investigadores han utilizado este proceso exitosamente, con la variación de la temperatura en un rango de 333-573 K.

Henmi en 1987 sintetizó hidrox-sodalita (tipo de zeolita) por un proceso hidrotérmico convencional probando un rango de temperatura de 353 a 363 K en un tiempo de 3 a 24 h. Su procedimiento fue exitoso con un 30% de conversión de la ceniza original en hidrox-sodalita con alta capacidad de intercambio catiónico comparada con la ceniza inicial. Sin embargo, la mayor cantidad de intentos de zeolitización de ceniza se ha realizado desde 1990 en adelante.

Mondragón y colaboradores en 1990 investigaron los posibles usos de la ceniza volante de carbón, en general y en la síntesis específica de zeolita. Las propiedades adsorbentes y sorción de la ceniza tratada fueron reportados como similares a los de la zeolita comercial 13X.

Shigemoto y colaboradores en 1993 desarrollaron un método para sintetizar una zeolita tipo NaX baja en sílica basado en fusión alcalina y tratamiento hidrotermal. La fusión de mezclas de sosa cáustica y ceniza facilita la formación de silicatos de sodio y aluminio, los cuales mejoran la formación de zeolita.

En un estudio reciente realizado en Perú en el 2015, se presenta una alternativa para la utilización de ceniza volante en la síntesis de zeolitas capaces de adsorber cationes de metales pesados pululantes en aguas ácidas. A las cenizas, se les hizo una precalcinación a 800 °C y luego un lavado con HCl al 10%, para conseguir la ceniza volante pretratada (CVP). Se utilizó el método de la fusión alcalina para la síntesis de las zeolitas a 550 °C durante 1 hora y el proceso de cristalización, a 90 °C, durante 2 h. Con 1,5 g de zeolita se logró remover el 99,9% de Cu^{2+} contenido en 100 mL de su solución a 275,7 mg/L a pH = 5. Mientras que, con 2,0 g, logró removerse tanto en la primera como en la segunda extracción, el 99,9% del Pb^{2+} contenido en 100 mL de su solución a 871,5 mg/L, a pesar del escaso grado de regeneración de las zeolitas. (Farro, et al., 2015, p. 127).

2.2. Marco conceptual

2.2.1. Cenizas de madera

Durante la combustión de residuos de madera en sistemas de recuperación energética, las porciones orgánicas son convertidas en dióxido de carbono y agua, mientras que las porciones inorgánicas permanecen inalteradas. La eficiencia de la combustión depende de una serie de factores, incluyendo variables físicas, condiciones de operación del sistema energético y el tipo o especies de residuos madereros que son la fuente primaria del combustible. Debido a estos factores, la composición de la ceniza de madera puede variar considerablemente (Alberta Environment, 2002, p. 10).

Las cenizas son un subproducto de la combustión de madera o corteza de madera en diferentes industrias de fabricación de tableros y pasta de papel para la obtención de energía. Las elevadas cantidades de este residuo y el coste que representa su almacenaje ha suscitado un interés en la búsqueda de alternativas (Solla-Gullón, et al., 2001, p. 380).

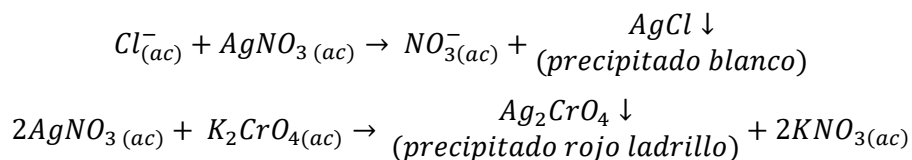
El alto contenido de minerales en la ceniza la hacen apta para varias aplicaciones tecnológicas tales como: producción de abonos, adición directa a tierras cultivables, producción de zeolita, entre otros (Alberta Environment, 2002, p. 10).

2.2.2. Método de Mohr

Para la determinación de iones cloruros se realiza una valoración por precipitación, donde los iones cloruros precipitan como AgCl, cuando a la disolución se añade una solución de AgNO_3 .

El método solo determina cloruros (Cl^-), en donde los cloratos, percloratos y derivados clorados orgánicos no reaccionan con el AgNO_3 . (Pérez, 2015, p. 128).

2.2.2.1. Reacciones del Método de Mohr



Este método solo determina cloro en forma de cloruro (Cl^-), ya que los cloratos, percloratos y derivados clorados orgánicos no reaccionan con el AgNO_3 y además no es aplicable en presencia en sustancias como:

- Aniones que formen sales de plata poco solubles en solución neutra (ej: Bromuro, yoduro, arseniato).
- Aniones reductores que reduzcan el catión Ag^+ a plata metálica (ej: Fe^{2+}).
- Cationes que formen cromatos poco solubles (ej: bario, hierro) (Q. Tecnología, 2010, p. 1).

2.2.3. Filtración

La filtración es un proceso de separación de los sólidos suspendidos en una disolución, mediante el paso del agua por una tela permeable o un papel filtro. (Box, 2009, p. 1).

2.2.3.1. Métodos de Filtración

- *El Papel Filtro*

Para la filtración al vacío donde el papel debe tener un diámetro menor que la base de Buchner o el embudo Hirsch (pero debe cubrir todos los orificios) y debe quedar plano en la parte inferior del embudo sin pliegues. Hay dos formas de plegar los papeles de filtro, el método convencional y estriado (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).

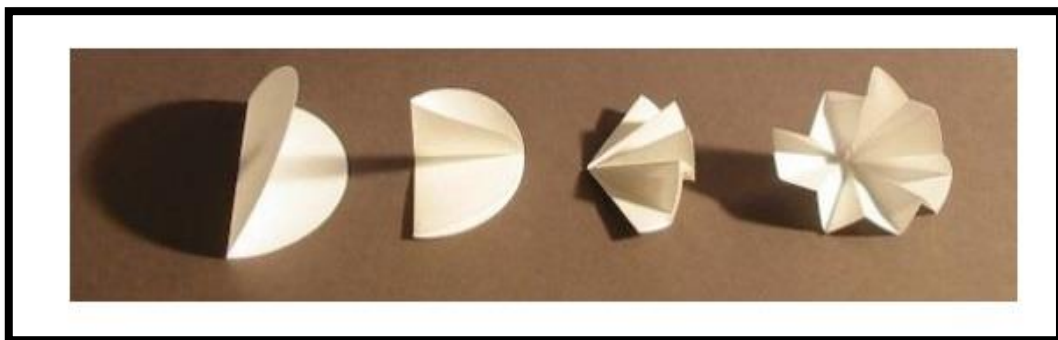


Figura 1-2: Formas de plegar un papel filtro.

Fuente: (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).

- *Gravedad o filtración simple*

Es el método más común de filtración y se utiliza para eliminar un material sólido insoluble de una solución. Un papel filtro se pliega (convencional o acanalado) y se coloca en un embudo de filtro que luego se coloca en el cuello de un matraz Erlenmeyer o se apoya a un soporte de anillo (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).



Figura 2-2: Filtración por gravedad con un papel de filtro estriado.

Fuente: (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).

- *Filtración al vacío con un embudo de Buchner*

En una filtración al vacío, la solución a filtrar se extrae a través del papel filtro aplicando al vacío con un adaptador de brazo lateral (también conocido como matraz Buchner). La filtración al vacío es típicamente una forma rápida y eficiente de filtrar, los cristales se recogen haciendo girar la mezcla de sólido y líquido luego vertiéndolos rápidamente en el aparato de filtración (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).

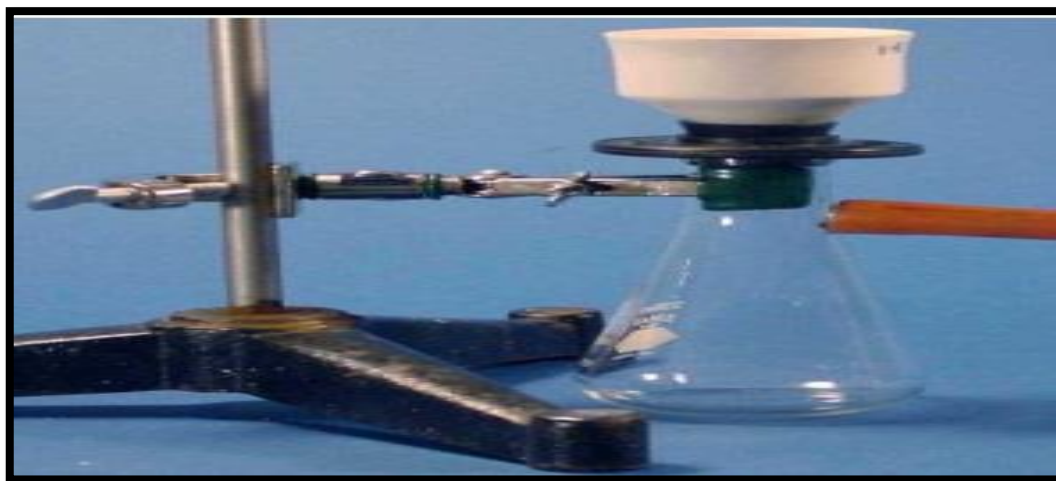


Figura 3-2: Filtración al vacío con embudo Buchner.

Fuente: (Ralph & Fessenden, 2000, p. 5).

2.2.4. Zeolita

El origen de las zeolitas proviene de aluminosilicatos microporosos. Hoy en día, la palabra "zeolita" ya no está restringida a este tipo de materiales. Se refiere a cualquier sólido microporoso cristalino basado en sílice en el que parte del silicio se reemplaza por otros elementos T, como los elementos trivalentes donde T en este caso puede ser el Al, Fe, B, Ga, etc., o elementos tetravalentes T = Ti, Ge, etc. Según la relación molar Si / T, los materiales se clasifican en dos grupos; zeolitas cuando el Si / T < 500 y zeolitas con el Si / T > 500 (Mintova, 2016, p. 4).

Los sólidos microporosos cristalinos de tipo fosfato se denominan comúnmente sólidos microporosos relacionados. En general, los sólidos microporosos se caracterizan por un marco 3D que resulta de la unión de unidades tetraédricas TO₄ con vértices de oxígeno compartidos (T = Si, Al, P, Ge, Ga, etc.); canales y / o cavidades con secciones transversales de tamaño molecular, conectadas con el medio circundante. Los sistemas de canales formados son de 1, 2 o 3 dimensiones. Los materiales microporosos con estructuras de jaula son de 0 dimensiones (Mintova, 2016, p. 4).

Las estructuras reales pueden desviarse de esta definición ideal por la presencia de unidades con coordinación no tetraédrica, por ejemplo, poliedros TX₅ o TX₆, donde X puede ser O, F, o unidades vecinas sin puentes, por ejemplo, T – OH, T – F o T – O⁻ grupos finales como en marcos interrumpidos. El código estructural comprende tres letras mayúsculas, que son atribuidas por la comisión de estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) a cada estructura obtenida de esta manera. Si se interrumpe el marco, las 3 letras están precedidas por un guión. En el caso

de las zeolitas que cristalizan como estructuras desordenadas, una estrella precede al código de 3 letras. Sólo unas pocas estructuras tienen ambas. (Baerlocher & McCusker, 2016, p. 1)

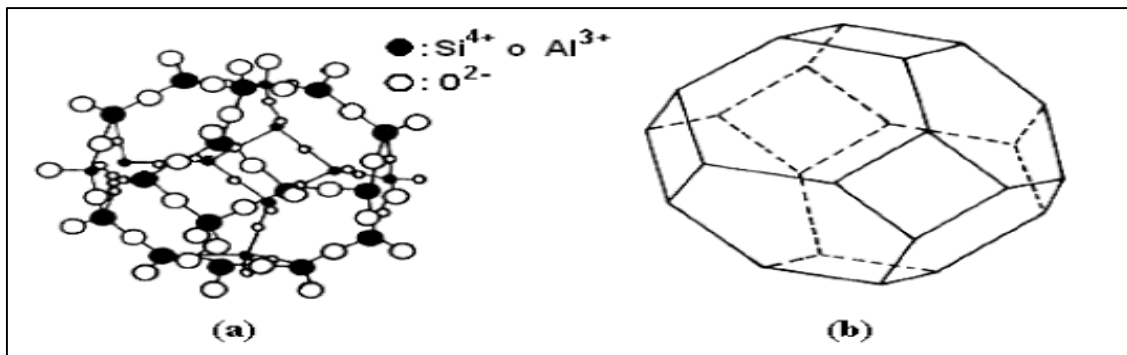


Figura 4-2: (a) Uniones de silicatos y aluminatos, que se simplifican en la estructura como la de (b), donde las líneas representan puentes de oxígeno (-O-) y las intersecciones de las líneas, las posiciones de los átomos de aluminio o de silicio.

Fuente: (Pérez, 2015, p. 128).

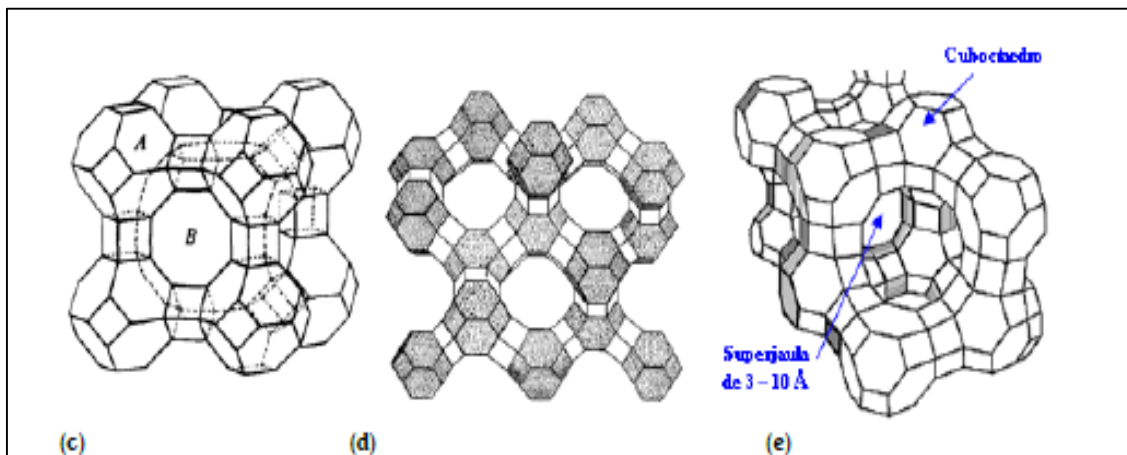


Figura. 5-2: Las estructuras mostradas en (c) y (d) se forman por la diversidad de uniones entre unidades de (b). En (e), se tiene la estructura en Y, de un cristal de zeolita mostrando ventanas, jaulas y superjaulas.

Fuente: (Pérez, 2015, p. 128).

Las zeolitas son sólidos microporosos de estructura microcristalina de aluminio y silicio de gran interés industrial, tanto en adsorción como en catálisis. Pueden ser naturales o sintéticas, aunque normalmente las sintéticas tienen mayor interés industrial. La electroneutralidad del material se consigue mediante la aportación de carga de los cationes móviles en la estructura. De esta manera, el esqueleto forma canales interconectados y en algunos casos cavidades, formando una red tridimensional regular (Romero, 2012, p. 15).

La naturaleza iónica de las zeolitas hace que sus aplicaciones como adsorbente sean la retención de agua y de otras sustancias con cierto carácter polar como son el dióxido de carbono o el sulfuro de hidrogeno. Aun así, a medida que se aumenta la relación Si/Al de una zeolita, esta se vuelve

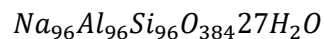
más hidrofóbica y es por tanto aplicable para la retención de compuestos apolares, como son los compuestos orgánicos volátiles procedentes de combustibles fósiles (Romero, 2012, p. 15).

2.2.5. Tipos de zeolita

Los tamices moleculares más importantes desde el punto de vista de su volumen de comercialización y aplicaciones industriales son las zeolitas denominadas tipo NaA (LTA), tipo NaX (FAU) y tipo NaY (FAU) (Monzón, 2018, p. 25).

2.2.5.1. Zeolita tipo NaA

Esta zeolita bajo su forma sódica puede ser presentada por la fórmula:



Tiene un sistema cubico siendo el valor de su parámetro de celda igual a 24.6 Å cuando está hidratada. Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de tres poliedros diferentes:

- Un cubo simple
- Un cubo octaedro truncado denominado caja sodalita o caja β.
- Un poliedro de 26 caras denominado supercaja α.

La unión de las cajas sodalita por cuatro de sus caras cuadradas con los cubos simples conduce a establecer una abertura de acceso a la supercaja constituido por 8 átomos de oxígeno y un tamaño de 4.2 Å (Monzón, 2018, p. 25).

Zeolite LTA, Si/Al = 1

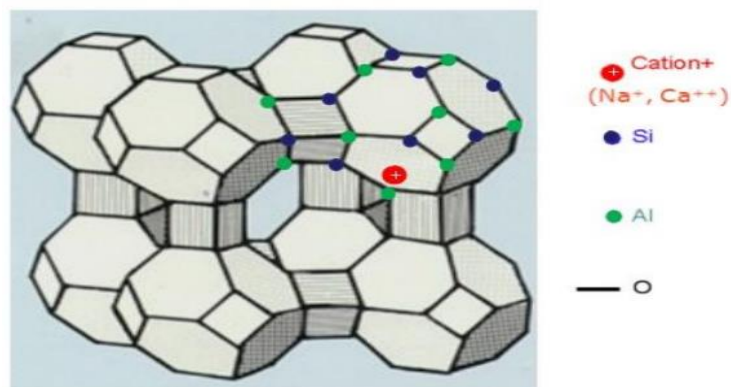


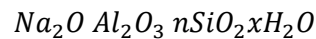
Figura 6-2: Estructura de una zeolita NaA.

Fuente: (Monzón, 2018, p. 25).

Como se observa, la red tridimensional cristalina está constituida por átomos de oxígeno, silicio y aluminio. Al presentarse el aluminio en coordinación tetraédrica, aparece una carga negativa en el retículo cristalino que se compensa con los iones de sodio, o sea existe un catión monovalente por cada átomo de aluminio presente en la red.

2.2.5.2. Zeolitas tipo NaX y NaY

La composición de estas zeolitas bajo la forma sódica puede ser presentada por la fórmula:



Sabiendo que n puede variar entre 2 y 6, manteniéndose una estructura cristalina del tipo faujasita, siendo común llamar Zeolita NaX los productos para los cuales $n < 3$ y Zeolita NaY aquellos para los cuales $n > 3$. Cada vértice es el centro de un tetraedro SiO_4 o AlO_4 . Esta estructura puede ser presentada por la unión de tres poliedros diferentes:

- Prisma hexagonal
- Cubo octaedro truncado denominado sodalita o caja β .
- Y un poliedro de 26 caras denominado supercaja.

La sucesión de estas supercaja ligadas las unas a las otras por los contornos dodecagonales de aproximadamente 10\AA de diámetro constituye el arreglo tridimensional de la zeolita. Desde el punto de vista cristalográfico, la estructura es cúbica, con un parámetro de red comprendido entre 25.02 y 24.86\AA , según el valor de la relación $n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$.

Debido a que las propiedades que presentan estos sólidos en diversos campos de aplicación dependen ya sea del tamaño y forma de la partícula final, de la compensación de la red cristalina y/o del tipo y ubicación de los cationes de compensación, los estudios actuales que se realizan sobre obtención de estos materiales tienden a determinar si existen parámetros de síntesis de los cuales dependa cada una de estas características. Una vez obtenido el producto deseado, se trata de hacerlo con el menor costo posible (optimización de los tiempos y temperaturas de reacción, empleo de sustancias químicas costosas, cationes inorgánicos) (Monzón, 2018, p. 25).

2.2.6. Propiedades de las zeolitas

2.2.6.1. Porosidad

Las zeolitas se encuentran formadas por canales y cavidades regulares y de dimensiones moleculares uniformes (3 a 13 nm) que son medidas sin diferencias significativas a los diámetros cinéticos de varias moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos.

Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) (Curi, et al., 2006, p. 2).

2.2.6.2. Adsorción

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero.

A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie.

Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (Curi, et al., 2006, p. 2).

2.2.6.3. Intercambio iónico

La propiedad de Intercambio Iónico (I.I.) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de I.I. que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: -naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente – agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita – topología de la red y densidad de la carga de red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clarke, 1980). La C.I.I. teórica máxima, número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Curi, et al., 2006, p. 2).

2.2.7. *Síntesis de zeolitas*

Los primeros pasos en la obtención de zeolitas, desarrollados a principios de siglo, se limitaban a imitar las condiciones naturales de formación de zeolitas, con elevadas presiones y temperaturas mayores a 200 °C. El descubrimiento de depósitos sedimentarios de zeolitas naturales que se habían formado a temperaturas relativamente bajas llevó a desarrollar un programa de síntesis de zeolitas a baja temperatura, cristalizando geles alumino-silícicos en un medio acuoso fuertemente básico. Este proceso culminó en el año 1959 con la síntesis de las zeolitas A y X de sodio (Gómez, 2001, p. 15).

La síntesis hidrotérmica ha permitido la obtención de más de un centenar de tipos de zeolitas diferentes, unos similares a los existentes en la naturaleza y otros totalmente nuevos. La síntesis hidrotérmica de zeolitas supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, cationes metálicos, moléculas orgánicas y agua en aluminosilicatos cristalinos. El proceso de conversión del gel amorfo en zeolitas se activa térmicamente y tiene lugar en un intervalo de temperaturas que va desde 60 °C hasta 100 °C, salvo en zeolitas con mayor contenido en silicio en las que se necesitan temperaturas mayores, realizándose las síntesis en autoclaves (Gómez, 2001, p. 15).

La zeolita y los materiales relacionados se obtienen generalmente por cristalización hidrotérmica de un gel que comprende un líquido y una fase sólida. El medio de reacción contiene: fuentes de elementos marco T, en este caso T puede ser Si, Al, P, etc., fuentes de agentes mineralizantes OH⁻, F⁻, cationes inorgánicos y / o especies orgánicas (moléculas neutras o cationes) y un solvente (generalmente agua) (Barrer, 1982, p. 2).

Las zeolitas generalmente se sintetizan en un medio básico a temperaturas inferiores a 200 °C y bajas presiones (presión autógena <20 bar). En el caso de materiales microporosos relacionados (aluminofosfatos, etc.), el pH del medio de reacción es general en el rango 3- 10. Los aniones OH⁻ o F⁻ solubilizan las especies reactivas en el gel (formación de silicatos y fluorosilicatos) y permiten su transferencia a los cristales en crecimiento. El tiempo requerido para este tipo de síntesis es extremadamente variable, pero en general se encuentra entre unas pocas horas y varios días (Barrer, 1982, p. 2).

Este proceso culminó en el año 1959 con la síntesis de las zeolitas A y X de sodio (Milton, 1959). La síntesis hidrotérmica ha permitido la obtención de más de un centenar de tipos de zeolitas diferentes, unos similares a los existentes en la naturaleza y otros totalmente nuevos.

2.2.8. Cristalización

Es el método más adecuado para purificar compuestos sólidos, siempre que contenga una cantidad moderada de impurezas en el hecho de que los sólidos orgánicos son más solubles en un disolvente caliente que en frío (Pérez, 2015).

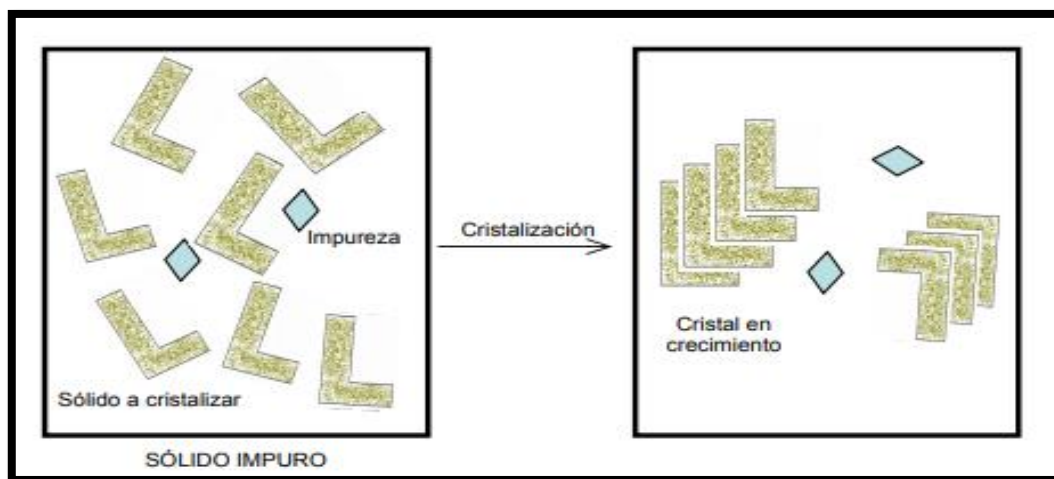


Figura 7-2: Cristalización de un sólido impuro.

Fuente: (Pérez, 2015, p. 2).

Los disolventes de uso común en la cristalización de materiales se representan a continuación en función de sus puntos de ebullición:

Tabla 1-2: Disolventes de uso más frecuente para cristalización

Disolvente	Punto de ebullición (°C)
Agua	100
Metanol	65
Etanol	78
Acetato de etilo	56
Tolueno	111
Hexano	69

Fuente: (Pérez, 2015, p. 2).

La cristalización es un proceso que involucra un material en estado desordenado que se transforma en un material ordenado mediante la formación de cristales. Una vez formados los cristales se separan de la solución obteniéndose el soluto con un alto grado de pureza. (Laza, 2014, p. 2)

Los compuestos cristalinos sólidos pueden alcanzar un elevado grado de pureza se cristaliza:

- a) Por Fusión. El azufre fundido en un crisol, dejado enfriar y rompiendo la costra, al verter el contenido, aparecen en las paredes agujas cristalinas.
- b) Por Disolución. En sustancias cuya solubilidad varía con la temperatura.
- c) Por Sublimación. En sustancias que pasan directamente del estado sólido al de vapor por calentamiento. (Alvarado, 2013, p. 2).

2.2.9. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja IR se utiliza ampliamente para caracterizar los sistemas de zeolita / adsorbato. La adsorción y desorción del agua en la zeolita (hidratación y deshidratación) pueden controlarse fácilmente por IR, ya que el H₂O adsorbida da lugar a una banda de deformación típica en el espectro de la longitud de onda alrededor de 1640 cm⁻¹. Además, las moléculas de plantilla de la zeolita adsorbidas u ocluidas son detectables, mediante bandas de vibración CH y / o NH. (Beck, 1993, p. 2)

2.2.10. Caracterización de las zeolitas mediante espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo medio se han considerado para la caracterización de zeolitas. La interpretación preliminar de los espectros infrarrojos sugiere especificidad para el tipo de estructura de zeolita, el grupo y para las unidades de construcción secundarias como anillos dobles y aberturas de poros grandes. Los principales grupos estructurales presentes en las zeolitas pueden detectarse a partir de sus patrones. El espectro infrarrojo en la región de 1500-400 cm⁻¹ es una huella dactilar de la región que indica características estructurales de estructuras de zeolita (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4935)

El espectro infrarrojo de las zeolitas en la región 1300-400 cm⁻¹ parece consistir en dos clases de vibraciones:

- i. Las causadas por la vibración interna del tetraedro TO₄ de la estructura, las unidades de construcción primaria (PBU) en todas las estructuras de zeolita, que tienden a ser sensibles a la variación en la estructura,
- ii. La vibración relacionada con el enlace externo entre unidades tetraédricas que son sensibles a la estructura de la estructura y a la presencia de unidades de construcción secundarias por sus siglas en inglés SBU y bloques de construcción de poliedros como anillos y poros (Mintova, 2016, p. 4).

Tabla 2-2: Asignaciones infrarrojas para zeolitas

Tetraedros Internos	Asignaciones (cm ⁻¹)	Enlaces Externos	Asignaciones (cm ⁻¹)
Tensión asimétrica	1250-950	Doble anillo	650-500
Tensión simétrica	720-650	Apertura de poros	420-300
T-O vibración	500-420	Tensión simétrica	820-750
		Tensión asimétrica	1150-1050

Fuente: (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4935)

Los modos de tensión del grupo OH en números de onda de 3626 cm⁻¹ con un pico a 3600 cm⁻¹ se deben a dos sitios de Brönsted diferentes, así como a 3678cm⁻¹ (Si-OH) y 3743 cm⁻¹ (Al-OH). Varios autores asignan la banda a 3660 cm⁻¹ a los grupos OH asociados con especies de Al extra en el marco y la banda a 3690 cm⁻¹ a otro tipo de especies de Al-OH:

- (i) La banda de OH alrededor de 3740 cm⁻¹ se debe a grupos OH ocluidos en la superficie de zeolita.
- (ii) La banda de OH alrededor de 3650 cm⁻¹ se debe a un OH no ácido grupos probablemente unidos a [AlO] +entidades
- (iii) banda de OH alrededor de 3610 cm⁻¹ se debe a los grupos OH ácidos (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4936)
- (iv) En espectros de fase condensada, aminas, plantillas o dirección de estructura los agentes muestran una unión de alrededor de 3400 cm y en solución diluida una unión cercana 3600 cm corresponde a agentes o plantillas que dirigen la estructura libre. Ya que las plantillas son menos electronegativas que el oxígeno, los enlaces de hidrógeno en las plantillas son más débiles y los cambios en la frecuencia también son, en consecuencia, menores (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4936).

En la interpretación de las estructuras en el marco de zeolitas de IR es importante que se considere el patrón general en el espectro, así como las regiones de enlace externas. Las asimetrías de las bandas a menudo pueden detectar pequeñas diferencias estructurales. Los tipos comunes de zeolitas tienen características espectrales similares, como el modo tetraédrico interno, menos sensible a la variación de la estructura, sin embargo, muestra cierta especificidad estructural (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4936).

Según Monzón, 2018:

“Las bandas situadas a 463 cm^{-1} y 669 cm^{-1} que corresponden al enlace Si-O-Al y a las vibraciones del estiramiento asimétrico Si-O-Al atribuido a la disminución de la pureza del sólido zeolitizado. Las bandas entre 3331 y 3522 cm^{-1} al igual que la banda a 1645 cm^{-1} corresponden al agua absorbida y la banda a 1000 cm^{-1} corresponde al estiramiento T-O”.

2.2.11. Adsorción

La adsorción en ingeniería química se considera como una operación de separación de uno de los componentes de un fluido en un lecho sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, usualmente fijos. Además de su aplicación en la separación de compuestos de una mezcla, la adsorción se utiliza para almacenar gases. Esto resulta de especial interés en el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento y estabilización de gases de uso en automoción, como pueden ser, actualmente, el gas natural y, en un futuro, el hidrogeno (Romero, 2012, p. 5).

La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un fluido, gas o líquido, en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato (Romero, 2012, p. 5).

La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido (Romero, 2012, p. 5).

La adsorción activada o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente. Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente. La energía de adsorción en fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico, y por tanto la reversibilidad del proceso se obtiene, bien sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato (Romero, 2012, p. 5)

La fisisorción es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente (Romero, 2012, p. 5).

2.2.12. Remoción de metales pesados

La contaminación por metales pesados plantea una preocupación medio ambiental por su no biodegradabilidad, bioacumulación en humanos, plantas y animales, causando enfermedades y desordenes ambientales. Además, estos metales tales como el plomo, mercurio, zinc y cobre pueden destruir o matar las poblaciones de bacterias responsables de la descomposición de lodos activos en procesos de tratamiento secundario en estaciones depuradoras de aguas residuales. (Koshya & Singh, 2016, p. 1465)

En la actualidad se utilizan varios métodos con la finalidad de reducir la concentración de contaminantes en agua hasta límites permisibles, demandados por las regulaciones ambientales, tales como adsorción, precipitación, electrocoagulación, floculación, ósmosis inversa, intercambio iónico, biosorción y fotocatalisis. Entre estas opciones se encuentran, el intercambio iónico, utilizando adsorbentes como carbón activado, resinas poliméricas y zeolitas; cada uno de estos son métodos diferentes. (Koshya & Singh, 2016, p. 1465)

En este contexto, las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes aparecen como una alternativa eficiente y económicamente viable como potencial intercambiador iónico. Debido a la presencia de iones inocuos intercambiables las zeolitas han sido probadas con éxito en la remoción de metales pesados peligrosos e iones radiactivos. (Koshya & Singh, 2016, p. 1465)

Las zeolitas obtenidas a partir de cenizas volantes están ganando interés dentro de la aplicación en la eliminación de metales pesados en aguas residuales debido a su bajo costo de producción, disponibilidad de materia prima, presencia de una estructura porosa molecular bien definida, alta estabilidad térmica, selectividad iónica, capacidad de intercambio de iones y densidad de superficie. La remoción de metales pesados por la zeolita es mucho mayor comparada con la ceniza volante normal, en una razón promedio de 98 a 8% respectivamente (Koshya & Singh, 2016, p. 1466).

2.2.13. Espectroscopia de absorción atómica

Sirve para la cuantificación de elementos de un compuesto, se basa en la ley de Beer, en el principio de valorar la cantidad de radiación de una determinada muestra que puede ser absorbida por un átomo neutro, esta absorción emite una longitud de onda característica de cada elemento que se encuentra en una solución dentro del espectrómetro (Rocha, 2000, p. 5).

2.2.13.1. *Proceso de absorción atómica*

Es la cantidad de luz en la longitud de onda resonante que se absorbe a medida que la luz pasa a través de una nube de átomos. Al medir la cantidad de luz absorbida, se puede hacer una determinación cuantitativa de la cantidad de elemento analito presente. La nube de átomos requerida para las mediciones de absorción atómica se produce al suministrar suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres (Beaty & Kerber, 1993, p. 2).

Bajo las condiciones adecuadas de la llama, la mayoría de los átomos permanecerán en la forma de estado fundamental y son capaces de absorber la luz en la longitud de onda analítica de una lámpara fuente; la facilidad y rapidez con la que se pueden realizar determinaciones precisas con esta técnica han hecho de la absorción atómica unos de los métodos más importantes para la determinación de metales (Beaty & Kerber, 1993, p. 2).

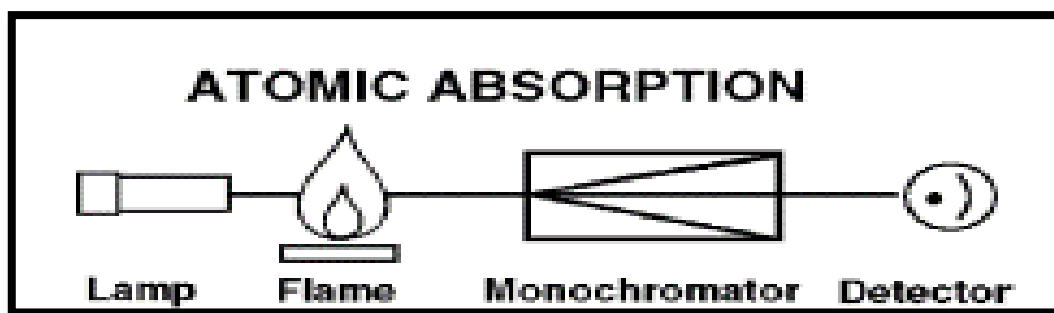


Figura 8-2: Esquema de absorción atómica.

Fuente: (Beaty & Kerber, 1993, p. 2)

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA

3.1. Hipótesis y generación de variables

3.1.1. *Hipótesis general*

- Las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA permitirá la obtención de zeolita.

3.1.2. *Hipótesis específicas*

- Las características fisicoquímicas de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA proveerá los datos necesarios para su empleo como materia prima en la obtención de zeolita.
- El pretratamiento químico de la ceniza eliminara impurezas tales como restos de carbón y óxidos de hierro, que pueden interferir con el proceso de fusión alcalina.
- El proceso de fusión alcalina permitirá obtener una zeolita con porcentajes de remoción de ion plumboso comparables con investigaciones previas.
- El análisis de la influencia de la relación ceniza pretratada-hidróxido de sodio en la fusión alcalina permitirá determinar el rendimiento y la efectividad en la remoción del ion plumboso en agua.

3.1.3. *Identificación de variables*

3.1.3.1. *Variables Independientes*

- Relación másica entre la ceniza pretratada e hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina (CP/NaOH).

3.1.3.2. Variables dependientes

- Porcentaje de remoción del ion plumboso en agua.
- Rendimiento del proceso de obtención de la zeolita.

3.1.4. Operacionalización de variables

Tabla 1-3: Operacionalización de variables.

VARIABLE	CONCEPTO	INDICADOR	RANGO	INSTRUMENTO DE MEDICIÓN
CP/NaOH	Esta magnitud se refiere a la relación másica utilizada en la mezcla entre la ceniza pretratada y el hidróxido de sodio para su posterior fusión alcalina.	-----	0,5/1; 1/1; 1,5/1; 2/1; 2,5/1.	Balanza analítica
Porcentaje de remoción del ion plumboso (Pb ²⁺)	Esta magnitud se refiere a la capacidad de adsorción de plomo por la zeolita producida. Para su medida se compara la concentración inicial y final del ion plumboso por peso de zeolita.	%		Espectrofotómetro de absorción atómica
Rendimiento del proceso de obtención de la zeolita	Esta magnitud permite determinar la relación entre la cantidad de producto final obtenido (zeolita) y la cantidad inicial de materia prima utilizada (ceniza e hidróxido de sodio).	%		Balanza analítica

Fuente: Zambrano, 2019.

3.1.5. Matriz de consistencia.

Tabla 2-3: Matriz de consistencia

PROBLEMA GENERAL		OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	
El presente estudio se enfoca en el análisis de la producción de zeolita a partir de cenizas volantes provenientes de la combustión de madera en el caldero de la empresa ENDESA-BOTROSA. En el cual se incluye el análisis de la ceniza para determinar si es apta en el proceso de fusión alcalina a aplicar para la obtención del producto final.		Realizar un estudio de las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA para la obtención de zeolita.	Las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA permitirá la obtención de zeolita.	
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLES	INDICADORES
Se desconoce las características físico-químicas de la ceniza volante.	Caracterizar la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA mediante análisis físico-químicos.	La caracterización fisicoquímica de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA proveerá los datos necesarios para su empleo como materia prima en la obtención de zeolita.		<ul style="list-style-type: none"> • Humedad • Pérdidas por calcinación • Conductividad por conductimetría • pH por potenciometría • Determinación de aluminio por espectrofotometría UV-Visible. • Determinación de cadmio por fotometría molecular UV-Visible • Determinación de arsénico por absorción atómica.

				<ul style="list-style-type: none"> • Determinación de calcio por volumetría. • Determinación de cromo total por espectrofotometría UV-visible. • Determinación de hierro por espectrofotometría UV-visible. • Determinación de magnesio por volumetría • Determinación de mercurio por absorción atómica. • Determinación de plomo por absorción atómica. • Determinación de sílice por espectrofotometría UV-Visible. • Determinación de silicio por espectrofotometría UV-Visible. • Determinación de zinc por espectrofotometría UV-Visible
La producción de zeolita tiene como requisito previo la eliminación de impurezas en la materia prima tales como hierro, carbono y cloruros (consecuencia del tratamiento ácido).	Realizar el pretratamiento químico de la ceniza para la eliminación de impurezas.	El pretratamiento químico de la ceniza eliminará impurezas tales como restos de carbón y óxidos de hierro, que pueden interferir con el proceso de fusión alcalina.		<ul style="list-style-type: none"> • Calcinación de la ceniza • Molienda • Tamizado • Tratamiento con ácido clorhídrico • Precipitación de cloruros por el método de Mohr.

La producción de zeolita requiere un tratamiento químico de la ceniza volante pretratada.	Obtener zeolita por el método de fusión alcalina a partir de ceniza pretratada.	El proceso de fusión alcalina permitirá obtener una zeolita con porcentajes de remoción de ion plumboso comparables con investigaciones previas.	<ul style="list-style-type: none"> Independientes: Relación másica entre la ceniza pretratada e hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina (CP/NaOH). Rendimiento del proceso 	<ul style="list-style-type: none"> Fusión alcalina
Se desconoce la influencia entre la ceniza pretratada y el hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina, en la capacidad de adsorción de metales pesados (ion plumboso) por parte de la zeolita obtenida	Determinar la influencia de la relación entre hidróxido de sodio y cenizas en el porcentaje de remoción del ion plumboso en soluciones acuosas, de la zeolita obtenida.	El análisis de la influencia de la relación ceniza pretratada-hidróxido de sodio en la fusión alcalina permitirá determinar el rendimiento y la efectividad en la remoción del ion plumboso en agua.	<ul style="list-style-type: none"> Independientes: Relación másica entre la ceniza pretratada e hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina (CP/NaOH). 	<ul style="list-style-type: none"> Valores de la relación (CP/NaOH).
			<ul style="list-style-type: none"> Dependientes: Porcentaje de remoción del ion plumboso en agua. 	<ul style="list-style-type: none"> Determinación de plomo por absorción atómica. Rendimiento del proceso

Fuente: Zambrano, 2019.

3.2. Tipo y diseño de la investigación

La presente investigación es:

- **Exploratoria:** Se considera exploratoria debido a que el investigador detecta variables, relaciones y condiciones en las que se da el fenómeno en el que está interesado, que en el presente caso es la producción de zeolita a partir de ceniza volante.
- **Descriptiva:** Su carácter es descriptivo porque trata de describir las características más importantes de un determinado objeto de estudio con respecto a su aparición y comportamiento, es decir el efecto que tiene la relación másica entre la ceniza pretratada e hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina (CP/NaOH) en el porcentaje de remoción del ion plumboso en agua y rendimiento del proceso de obtención de la zeolita.
- **Experimental:** La parte experimental consiste en pesar la ceniza pretratada obtenida, y pesar el hidróxido de sodio con las dosificaciones de NaOH, utilizadas en el análisis respectivamente por triplicado en el laboratorio.

3.3. Unidad de análisis

La ceniza volante subproducto de la combustión de madera en el caldero marca Vyncke de la empresa ENDESA-BOTROSA.

3.4. Población de estudio

La empresa produce alrededor de 1143,031 kg semanales de ceniza, los cuales serán tomados en cuenta como población de estudio.

3.5. Muestra

La muestra se calcula mediante la siguiente ecuación, en base a la producción semanal de ceniza:

$$n = \frac{Z^2 \sigma^2 N}{Z^2 \sigma^2 + e^2 (N - 1)}$$

Donde:

Z: Nivel de confianza, tomado para el presente caso al 95% (1,96).

σ : Varianza, tomado con el valor de 0,5

e: Error muestral (0,05)

N= Tamaño poblacional. (Valdivieso, et al., 2011).

$$n = \frac{1,96^2 \times 0,5^2 \times 1143,031}{(1,96^2 \times 0,5^2) + 0,05^2(1143,031 - 1)}$$
$$n = 287,71 \text{ kg}$$

3.6. Selección de la muestra

La ceniza se retira diariamente del caldero en carretillas, en promedio 6 carretillas diarias de 27,27 kg. La selección de la muestra se realizará de forma aleatoria, recogiendo una cantidad de 6,85 kg de cada carretilla durante una semana, para hacer en total 287,71 kg utilizando sacos de polipropileno. La muestra total será tamizada hasta obtener 5kg de muestra destinada al procedimiento experimental.

3.7. Técnicas de recolección de datos

3.7.1. Caracterización Fisicoquímica de la ceniza

3.7.1.1. Determinación de aluminio espectrofotometría UV-Visible.

Tabla 3-3: Determinación de aluminio por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
<p>El método PE-31/SM, 3500-Al con el colorante Eriochrome cyanine R. El color desarrollado está influenciado por la concentración de aluminio, el tiempo de reacción, la temperatura, pH, alcalinidad y concentración de otros iones en la muestra.</p> <p>El aluminio está presente y se elimina añadiendo ácido ascórbico. La gama óptima de aluminio se encuentra entre 20 y 300 µg / L.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrofotómetro UV-Visible. • Fotómetro de filtro. • Tubos de Nessler. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido Clorhídrico • Agua destilada • Ácido Ascórbico • Sulfato de Aluminio y Potasio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de la curva de calibración. • Tratamiento de la muestra en ausencia de fluoruro y fosfatos complejos. • Comparación visual. • Eliminación de la interferencia de fosfato. • Corrección para muestras que contengan fluoruro. 	$mg \frac{Al}{Kg} = \frac{ugAl (50 mg Al)}{Kg muestra}$

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 130)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.2. Determinación de arsénico por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

Tabla 4-3: Determinación de arsénico por el método EPA 6020.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El Método 6020 describe la determinación de elementos múltiples de los analitos por ICP-MS en muestras ambientales. El método mide los iones producidos por una radiofrecuencia generada por plasma acoplado inductivamente. Las especies de analitos que se originan en un líquido se nebulizan y el aerosol resultante es transportado por gas argón en la antorcha de plasma.	Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Ácido Nítrico • Estándar de arsénico 	<ul style="list-style-type: none"> • Se calibra el equipo de ICP-MS para ese analito de interés, usando estándar monoelemental mediante la secuencia: • Analito de interés a un nivel de concentración próximo al límite de cuantificación. • Analito de interés en presencia de un solo elemento interferente (Fe). • Analito de interés a dos niveles de concentración en presencia de varios elementos interferentes (Fe y Ni). 	

Fuente: (EPA, 1998, p. 75).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.3. Determinación de cadmio por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

Tabla 5-3: Determinación de cadmio por el método EPA 6020.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El Método 6020 describe la determinación de elementos múltiples de los analitos por ICP-MS en muestras ambientales. El método mide los iones producidos por una radiofrecuencia generada por plasma acoplado inductivamente. Las especies de analitos que se originan en un líquido se nebulizan y el aerosol resultante es transportado por gas argón en la antorcha de plasma.	Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Ácido Nítrico • Estándar de Cadmio 	<p>Se calibra el equipo de ICP-MS para ese analito de interés, usando estándar monoelemental mediante la secuencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analito de interés a un nivel de concentración próximo al límite de cuantificación. • Analito de interés en presencia de un solo elemento interferente (Fe). • Analito de interés a dos niveles de concentración en presencia de varios elementos interferentes (Fe y Ni). 	

Fuente: (EPA, 1998, p. 81).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.4. Determinación de calcio y magnesio por método volumétrico.

Tabla 6-3: Determinación de calcio y magnesio por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
<p>Cuando se agrega EDTA (ácido etilendiaminotetraacético o sus sales) al agua que contiene calcio y magnesio, se combina primero con el calcio. El calcio se puede determinar directamente, con EDTA, cuando el pH se hace lo suficientemente alto como para que el magnesio se precipita en gran medida como el hidróxido y se utiliza un indicador que se combina con el calcio solamente.</p> <p>Varios indicadores dan un cambio de color cuando todo el calcio ha sido complejoado por el EDTA a un pH de 12 a 13.</p>	<p>Bureta</p> <p>Matraz o Erlenmeyer</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Hidróxido de sodio • Negro de Eriocromo-T • Solución de EDTA 	<ul style="list-style-type: none"> • Se disolvió una muestra de ceniza en 50,0 ml de agua destilada, o una porción más pequeña diluida a 50 ml, por lo que el contenido de calcio es de aproximadamente 5 a 10 mg. • Titulación: agregue 2,0 ml de solución de NaOH o un volumen suficiente para producir un pH de 12 a 13. • Remover. Agregue 0,1 a 0,2 g de la mezcla indicadora seleccionada (o 1 a 2 gotas si se usa una solución). Añadir • Se titula el EDTA lentamente, con agitación continua hasta el punto final adecuado. 	$mg\ Ca/kg = \frac{Ax Bx 400,8}{kg\ muestra}$ <p>Donde:</p> <p>A: mL de titulante</p> <p>B: mg CaCO₃ equivalente a 1,00 mL EDTA titulante en el punto final.</p> $mg\ \frac{Mg}{kg} = (dureza\ total - dureza\ de\ calcio) \times 0,243$

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 143)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.5. Determinación de conductividad por método electrométrico

Tabla 7-3: Determinación de conductividad por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
<p>El método es PE-11/ SM, 2510 B/ Electrométrico las soluciones de mayor conductividad son las de ácidos inorgánicos, bases y sales son relativamente buenas conductoras. Contrariamente, las moléculas de compuestos orgánicos que no se disocian en solución acuosa conducen muy poco la corriente eléctrica.</p> <p>En el sistema internacional de unidades el recíproco de ohm es el siemens y la conductividad se expresa como microsiemens por cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$).</p>	Conductímetro equipado con un ajuste de compensación de temperatura	<ul style="list-style-type: none"> Solución estándar de KCl 1412 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la calibración del equipo. Solución estándar de KCl 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 	<ul style="list-style-type: none"> Medición de la muestra. Inicie la lectura de la conductividad. El equipo determina la conductividad. Registrar el resultado obtenido. 	

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 152)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.6. Determinación de cromo por método espectrofotometría UV-visible.

Tabla 8-3: Determinación de cromo total por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
<p>Este procedimiento mide solo el cromo hexavalente (Cr 6+). Por lo tanto, a determinar el cromo total convertir todo el cromo al estado hexavalente por oxidación con permanganato de potasio.</p> <p>Para la determinación del cromo total, digiera la muestra con ácido y seguir con una técnica adecuada de análisis instrumental.</p> <p>El cromo se determina colorimétricamente por reacción con difenilcarbazida en solución ácida. Se produce un complejo de color rojo violeta de composición desconocida.</p>	Espectrofotómetro UV-Visible.	<ul style="list-style-type: none"> Solución madre de Cromo Solución estándar de cromo Ácido Nítrico Ácido sulfúrico Ácido fosfórico Indicador naranja de metilo. Peróxido de hidrógeno Hidróxido de amonio Sol. Azida de sodio y difenilcarbazida. Sol. Permanganato de potasio Cloroformo Hidróxido de sodio Solución de cupferron. 	<ul style="list-style-type: none"> Preparación de la curva de calibración. Pretratamiento de la muestra. Remoción de molibdeno, vanadio, hierro y cobre con cupferron. Oxidación del cromo trivalente con permanganato de potasio. Lectura de la muestra. 	$\frac{mg\ Cr/kg}{= \frac{\mu g\ Cr\ (en\ 102mL) \times 100}{A \times B}}$ <p>Donde: A: mg muestra original B: kg de muestra posterior a la digestión ácida.</p>

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 174)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.7. Determinación de hierro por método espectrofotometría visible.

Tabla 9-3: Determinación de hierro total por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El hierro se lleva a la solución, se reduce al estado ferroso hirviendo con ácido e hidroxilamina y se trata con 1,10-fenantrolina a un pH de 3,2 a 3,3. Tres moléculas de fenantrolina quelatan cada átomo de hierro ferroso para formar un complejo naranja-rojo. La solución coloreada obedece a la ley de Beer; su intensidad es independiente del pH de 3 a 9. Un pH entre 2,9 y 3,5 asegura un rápido desarrollo del color en presencia de un exceso de fenantrolina. Los estándares de color son estables durante al menos 6 meses.	Espectrofotómetro UV-Visible.	<ul style="list-style-type: none"> Solución madre de hierro Solución estándar de hierro Ácido clorhídrico Permanganato de potasio Sol. Hidroxilamina Sol. Buffer acetato Isopropil éter Sol. fenantrolina 	<ul style="list-style-type: none"> Preparación de la curva de calibración. Adición de ácido, buffer, fenantrolina y hervir la muestra. Dejar que la muestra se enfríe. Lectura de la muestra. 	$\frac{mg\ Ca/kg}{\mu g\ Cr\ (en\ 100mL)\times 100}$ $= \frac{\mu g\ Cr\ (en\ 100mL)\times 100}{kg\ Muestra}$

Fuente: (American Public Health Association, 2017)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.8. Determinación de plomo por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

Tabla 10-3: Determinación de plomo por el método EPA 6020.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El Método 6020 describe la determinación de elementos múltiples de los analitos por ICP-MS en muestras ambientales. El método mide los iones producidos por una radiofrecuencia generada por plasma acoplado inductivamente. Las especies de analitos que se originan en un líquido se nebulizan y el aerosol resultante es transportado por gas argón en la antorcha de plasma.	Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Ácido Nítrico • Estándar de Plomo 	<p>Se calibra el equipo de ICP-MS para ese analito de interés, usando estándar monoelemental mediante la secuencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analito de interés a un nivel de concentración próximo al límite de cuantificación. • Analito de interés en presencia de un solo elemento interferente (Fe). • Analito de interés a dos niveles de concentración en presencia de varios elementos interferentes (Fe y Ni). 	

Fuente: (EPA, 1998, p. 92).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.9. Determinación de mercurio por espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

Tabla 11-3: Determinación de mercurio por el método EPA 6020.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El Método 6020 describe la determinación de elementos múltiples de los analitos por ICP-MS en muestras ambientales. El método mide los iones producidos por una radiofrecuencia generada por plasma acoplado inductivamente. Las especies de analitos que se originan en un líquido se nebulizan y el aerosol resultante es transportado por gas argón en la antorcha de plasma.	Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Ácido Nítrico • Estándar de mercurio 	<p>Se calibra el equipo de ICP-MS para ese analito de interés, usando estándar monoelemental mediante la secuencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analito de interés a un nivel de concentración próximo al límite de cuantificación. • Analito de interés en presencia de un solo elemento interferente (Fe). • Analito de interés a dos niveles de concentración en presencia de varios elementos interferentes (Fe y Ni). 	

Fuente: (EPA, 1998, p. 35).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.10. *Determinación de pH por método electrométrico.*

Tabla 12-3: Determinación de pH por Standard Method 4500 H⁺ /B

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
El método es PE-02/SM la medición de pH electrométrico es la determinación de la actividad de los iones de hidrógeno por medición potenciométrica utilizando un electrodo de hidrógeno estándar y un electrodo de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino a través del cual se burbujea gas hidrógeno en una presión de 101 KPa.	Medidor de pH electrométrico	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada 	<ul style="list-style-type: none"> • Calibración del instrumento. • Lectura de la muestra disuelta. 	

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 205).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.11. Determinación de sílice por método espectrofotometría visible.

Tabla 13-3: Determinación de sílice por Standard Method 4500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
<p>El molibdato de amonio a un pH de aproximadamente 1,2 reacciona con la sílice y cualquier fosfato presente para producir heteropoliácidos. Se agrega ácido oxálico para destruir el ácido molibdofosfórico, pero no el ácido molibdosilícico.</p> <p>Incluso si se sabe que el fosfato está ausente, la adición de ácido oxálico es altamente deseable y es un paso obligatorio tanto en este método y Método D. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de sílice "reactiva al molibdato".</p> <p>En al menos una de sus formas, la sílice no reacciona con el molibdato a pesar de que es capaz de pasar a través del papel de filtro y no es notablemente turbia.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrofotómetro UV-Visible. • Fotómetro de filtro. • Tubos de Nessler. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bicarbonato de sodio • Ácido sulfúrico • Ácido clorhídrico • Molibdato de amonio • Sol. Ácido Oxálico • Sol. Madre de ceniza • Sol. Estándar de sílice. • Sol. Cromato de potasio • Bórax. 	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de la muestra. • Desarrollo de color con molibdato de amonio. • Preparación de estándares. • Corrección del color. • Medida de la absorbancia. • Comparación visual. 	$mg \frac{SiO_2}{Kg}$ $= \frac{ugSiO_2 \text{ (en 55 mL de sol.)}}{Kg \text{ muestra}}$

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 225).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.12. *Determinación de zinc por método espectrofotometría visible.*

Tabla 14-3: Determinación de zinc por Standard Method 3500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULOS
El método es PE-05/ SM, 3500-Zn del zinc forma un complejo (zincon) en una solución tamponada a pH 9,0. Otros metales pesados también se colorean el cianuro se agrega al complejo de zinc y metales pesados. Ciclohexanona es añadido al zinc libre de su complejo de cianuro de manera selectiva para que pueda ser complejo. El ascorbato de sodio reduce la interferencia de Mn.	Espectrofotómetro UV-Visible.	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada • Solución Madre de Zinc • Solución Estándar de Zinc • Ascorbato de sodio • Solución de cianuro de potasio • Solución de Buffer pH 9 • Reactivo de Zincon • Ciclohexanona • Ácido clorhídrico • Hidróxido de sodio 	<ul style="list-style-type: none"> • Elaboración de patrones colorimétricos. • Tratamiento de muestras. • Análisis de muestras. 	

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 243).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.13. *Determinación de Humedad con termobalanza.*

Tabla 15-3: Determinación de humedad por Standard Method 4500.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
El contenido de humedad (cH) es la cantidad de agua que existe en ceniza de madera, expresada como un porcentaje del peso que tendría ésta en condición totalmente anhidra.	Termobalanza		<ul style="list-style-type: none"> • Programar la termobalanza a una temperatura de 105°C y un tiempo de 15 minutos. • Tarar el plato destinado para colocar la muestra. • Abrir la balanza y pesar 2 gramos de la muestra. • Cerrar la balanza. • Esperar los 15 minutos programados. • Tomar nota del % de humedad. 	

Fuente: (American Public Health Association, 2017, p. 265).

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.1.14. *Determinación de pérdidas por calcinación.*

Tabla 16-3: Determinación de pérdidas por calcinación con el uso de mufla.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
Las pérdidas por calcinación se determinan mediante el material volátil presente en la muestra específicamente CO ₂ .	Mufla Vulcan 550-A Balanza analítica Pinza de metal		<ul style="list-style-type: none"> • Pesar la muestra. • Calcinar por una hora en la mufla a 800°C. • Dejar enfriar por media hora la muestra. • Pesar la muestra calcinada. 	$\%PPC = \left(\frac{\text{Peso de la muestra} - \text{Peso muestra calcinada}}{\text{Peso de la muestra}} \right) \times 100$

Fuente: (González, 2012, p. 74)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.2. Síntesis de Zeolita

3.7.2.1. Recolección de la ceniza

- Se debe realizar el cálculo de la masa representativa para la toma de muestras usando el método estadístico apropiado.
- Se elige el método de toma de muestras estratificado, tomando de distintos sectores clasificados y separados.
- Si existe presencia de tierra (producto del almacenamiento), se debe descartar y tomar una muestra sin tierra.

3.7.2.2. Pre-tratamiento de la ceniza

- Con la ceniza tomada de la caldera, por el método adecuado, es necesario eliminar todo el material no calcinado (restos de madera y carbón), a 800 °C por una hora.
- Al calcinar las cenizas se forman “grumos” del material, al estar sometidas a altas temperaturas. Usando un mortero se pulveriza material y se lo pasa por un tamiz ASTM 80.
- Luego de tamizada la ceniza se procede a lavarla y activar las cenizas con ácido clorhídrico, al 2,5% para ello disolvemos 7,5 mL de ácido clorhídrico al 37% en 100 mL de agua destilada. El lavado se realiza por 2 horas manteniendo la temperatura a 80 °C.
- Luego se filtra el producto del lavado ácido y al sólido se procede a lavarlo con agua destilada, usando nitrato de plata como indicador de presencia de cloruros.
- Luego de haber lavado y retirado el exceso de ácido clorhídrico, se deja secando las muestras por 24 h a 105 °C.

3.7.2.3. Fusión Alcalina

- Con las muestras secas es necesario proceder a realizar el proceso de formación de cristales de zeolita. Para ello seguimos el modelo experimental con las dosificaciones de NaOH, utilizadas en el análisis.
- Luego de dosificar el NaOH, se procede a ingresar a un horno de fundición a una temperatura de 550 °C por mínimo 1 h o máximo de 2 h.
- De nuevo por las altas temperaturas se forman terrones y es necesario moler el producto.

- Luego de la molienda se deja en agitación por 24 h en agua destilada a temperatura ambiente.
- Luego del lavado es necesario cristalizar las muestras. Para ello, se deja en un recipiente a 90 °C y presión atmosférica. De preferencia se debe usar una estufa.

3.7.2.4. *Post-tratamiento de la zeolita*

- Una vez cristalizada la muestra se forma un polvo que puede ser de color: blanco, gris o crema. Esta característica depende de los componentes de la ceniza.
- Se debe lavar el producto con agua destilada hasta medir pH 10, en el filtrado.
- El polvo con zeolita se seca por 24 h a 105 °C, en este paso se obtiene un polvo el cual de ser el caso se debe pulverizar.
- Al final se pasa por un tamiz ASTM 200.

3.7.3. *Optimización de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada.*

Tras la obtención de zeolita se procedió a determinar la influencia de la relación másicas entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada en el proceso de fusión alcalina. La finalidad de este procedimiento fue determinar la relación idónea para maximizar la capacidad de remoción de plomo por parte de la zeolita sintetizada.

La parte experimental consistió en pesar la ceniza pretratada obtenida, y pesar el hidróxido de sodio necesario en cada caso para que la relación másica entre los dos reactivos sea igual a 1:0,5 (Z05); 1:1 (Z10); 1:1,5 (Z15); 1: 2 (Z20); y 1:2,5 (Z25) respectivamente por triplicado.

El rendimiento general del proceso se calcula mediante la relación entre la salida de producto terminado y la entrada de materia prima e insumos, tomando en cuenta la ceniza pretratada y el porcentaje de inquemados de la ceniza:

$$\%Re = \frac{m_z}{m_{cc} + m_{NaOH}} \times \left(1 - \frac{\%inq}{100}\right) \times 100 \quad Ec. 1$$

Donde:

%Re : Porcentaje de rendimiento (%).

m_z : Masa de zeolita obtenida (g).

m_{cc} : Masa de ceniza calcinada (g).

m_{NaOH} : Masa de hidróxido de sodio (g).

$\%_{inq}$: Porcentaje de inquemados (%).

Las muestras de zeolita obtenida por triplicado fueron caracterizadas mediante su capacidad de remoción de plomo en agua. Para este fin se preparó una solución 0,01M de nitrato plumboso, para simular un efluente ácido de agua residual típico. Dicha solución fue previamente estandarizada mediante titulación con EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético. Para calcular el estándar o título de la solución con los volúmenes experimentales se obtiene el promedio. De este valor se calcula la normalidad o molaridad de la solución problema usando la concentración de la solución patrón de EDTA como punto de partida. Tomando en cuenta que una molécula de EDTA forma un complejo con un átomo de plomo.

Se tomó un matraz de 250 mL en el cual se colocaron 100 mL de solución de ion plumboso, el pH se ajustó a 5 con la ayuda de soluciones de HCl y NaOH dependiendo de la necesidad de bajar o subir el pH de la solución respectivamente. Luego se añadieron 1,5g la zeolita Z05, en el matraz. A la solución final se la mantuvo en agitación constante durante 4 horas con ayuda de un agitador magnético a 1200 rpm y a temperatura ambiente.

Una vez finalizada la agitación, la mezcla fue separada por centrifugación usando una centrífuga. Los líquidos sobrenadantes fueron separados para analizar la concentración residual de ion plumboso (Pb^{++}) usando la técnica de espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente, descrita previamente en las técnicas de caracterización de zeolita.

La concentración inicial de plomo en mg/L es equivalente a:

$$[Pb^{2+}]_o = 0,01 \frac{\text{moles } Pb(NO_3)_2}{L} \times \frac{1 \text{ mol } Pb^{2+}}{\text{moles } Pb(NO_3)_2} \times \frac{207,21 \text{ g}}{1 \text{ mol } Pb^{2+}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 2072,10 \text{ mg/L}$$

Por lo tanto, para el cálculo del porcentaje de remoción de plomo en cada caso se procedió con la siguiente ecuación:

$$\%Remoción = \frac{[Pb^{2+}]_o - [Pb^{2+}]_f}{[Pb^{2+}]_o} \times 100 \quad Ec. 2$$

Donde:

$[Pb^{2+}]_o$: Concentración inicial de ion plumboso (mg/L).

$[Pb^{2+}]_f$: Concentración final de ion plumboso (mg/L).

%Remoción: Porcentaje de eficiencia en la remoción de plomo (%).

Además, la presencia de zeolita fue verificada por los siguientes métodos:

3.7.3.1. Determinación de la presencia de zeolita por difracción de rayos X.

Tabla 17-3: Determinación de la presencia de zeolita por difracción de rayos X por el modelo D2 Phaser.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
El difractómetro de rayos X es el método utilizado para explorar la estructura cristalina de la materia, una de las herramientas no-destructivas más importantes para analizar tanto líquidos como polvos y cristales.	Difractómetro de rayos X modelo D2 Phaser		<ul style="list-style-type: none"> • Se utilizó un mortero y pistilo de ágata de 20cm de radio. • El peso se midió en una balanza analítica. • En el montaje de la muestra se utilizaron portamuestras especialmente diseñados para muestras en polvo. 	

Fuente: (Viscaíno, 2014, p. 53)

Realizado por: Zambrano, 2019.

3.7.3.2. Determinación de la presencia de zeolita por espectroscopia infrarroja.

Tabla 18-3: Determinación de la presencia de zeolita por espectroscopia infrarroja.

PRINCIPIO	INSTRUMENTAL	REACTIVOS	PROCEDIMIENTO	CÁLCULO
La espectrofotometría infrarroja es un método de medida de la absorción de la radiación en un rango de longitudes de onda, cuando ésta pasa a través de una capa delgada de sustancia.	Espectroscopia Infrarroja	Ceniza	<ul style="list-style-type: none"> • Se toma una pequeña cantidad de la muestra (ceniza). • Se coloca la muestra tomada en el espectroscopio. • Finalmente se procesan los datos hasta obtener es espectrograma correspondiente. 	

Fuente: (Viscaíno, 2014, p. 70)

Realizado por: Zambrano, 2019.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de resultados

4.1.1. Caracterización fisicoquímica de la ceniza

La ceniza recolectada en el caldero de la empresa ENDESA-BOTROSA fue caracterizada mediante los análisis que se detallan a continuación en el Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 1-4: Caracterización química de la ceniza volante.

Parámetro	Unidad	Resultado
Aluminio	mg/kg	451
Arsénico	mg/kg	0,11
Cadmio	mg/kg	7,27
Calcio	g/kg	314,83
Conductividad	mg/kg	43,6
Cromo total	mg/kg	<20
Hierro total	mg/kg	2880
Magnesio	g/kg	32,21
Mercurio	mg/kg	<0,01
pH	mg/kg	13,33
Plomo	mg/kg	55,22
Sílice	mg/kg	8650
Silicio	mg/kg	4040
Zinc	mg/kg	209

Realizado por: Zambrano, 2019.

Además, se realizaron los análisis complementarios en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo:

Tabla 2-4: Caracterización complementaria de la ceniza volante.

Parámetro	Valor	Unidades
Conductividad	410	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]
Humedad	3,62	[%]
Porcentaje de Inquemados	6,96	[%]

Realizado por: Zambrano, 2019.

4.1.2. Obtención de zeolita

El proceso utilizado para la obtención de zeolita se detalla en el siguiente flujograma:

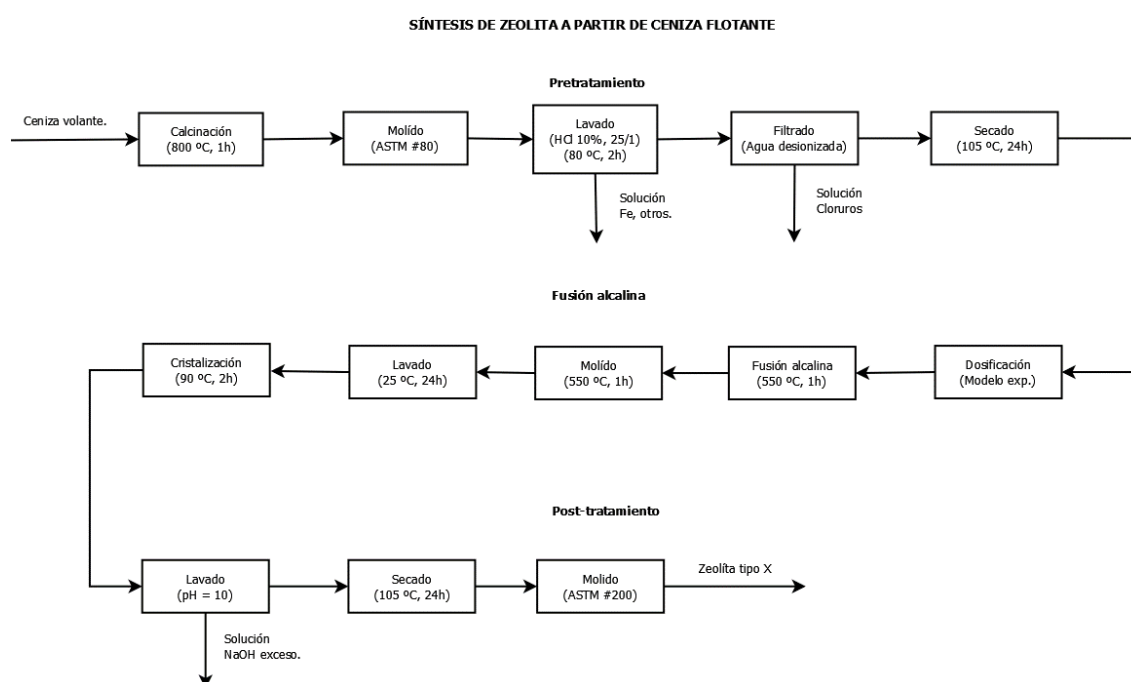


Figura 1-4: Flujograma de producción de zeolita.

Realizado por: Zambrano, 2019.

La síntesis de zeolita se realizó por triplicado con la variación de la relación entre ceniza volante pretratada e hidróxido de sodio. Las relaciones másicas entre los dos reactivos investigadas fueron 1:0,5 (Z05); 1:1 (Z10); 1:1,5 (Z15); 1: 2 (Z20); y 1:2,5 (Z25) y los resultados se muestran a continuación:

Tabla 3-4: Resultados experimentales obtenidos en la obtención de zeolita por triplicado en función de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada.

Datos experimentales	Unidad	Primera repetición					Segunda repetición					Tercera repetición				
		Z 05	Z10	Z15	Z20	Z25	Z 05	Z10	Z15	Z20	Z25	Z 05	Z10	Z15	Z20	Z25
Peso ceniza	g	20,023	20,214	20,362	20,104	20,138	20,023	20,070	20,037	20,033	20,020	20,455	20,293	20,361	20,311	20,263
Peso CVP	g	13,121	13,011	13,102	13,456	13,323	13,274	13,956	13,746	13,535	13,045	13,457	13,330	13,141	13,209	13,688
Perdida en Pretratamiento	%	34,470	35,634	35,655	33,068	33,839	33,706	30,460	31,395	32,435	34,839	34,215	34,313	35,462	34,967	32,447
Peso NaOH	g	6,561	13,011	19,653	26,912	33,309	6,626	13,653	20,303	26,989	32,475	7,703	15,265	19,683	26,590	33,989
Índice peso NaOH	Adimensional	0,500	1,000	1,500	2,000	2,500	0,499	0,978	1,477	1,994	2,489	0,572	1,145	1,498	2,013	2,483
Peso zeolita	g	7,560	10,004	9,485	15,532	10,056	7,209	10,015	9,421	15,908	9,704	7,480	10,125	8,796	15,370	10,467
Rendimiento	%	26,460	28,014	22,054	30,736	17,506	25,167	27,632	21,730	31,476	17,200	24,716	26,493	20,438	30,491	17,950

Realizado por: Zambrano, 2019.

Para el calcinado se procesaron 275 g de ceniza en dos etapas de calcinado con el objetivo de eliminar los inquemados y el carbón. Obteniendo únicamente ceniza que está compuesta de compuestos inorgánicos. El resultado luego de la calcinación fueron 255,86 g de cenizas calcinadas. Con un porcentaje de pérdidas por calcinación de 6,96% del peso original.

Para el proceso de síntesis se tomaron muestras de 20 gramos para cada dosificación, los datos reales están presentes en la tabla 3-4, en la fila con el título “peso de ceniza”. Tras el postratamiento que consta de: activado ácido y lavado se obtiene los resultados mostrados en la segunda fila con el título “peso CVP (Ceniza volante pretratada)”. El índice de peso experimental es la relación real entre el peso real de hidróxido de sodio agregado a la ceniza activada, los resultados se muestran la fila “índice peso NaOH”. El peso de la zeolita obtenida luego de la cristalización y el porcentaje de rendimiento en del proceso de síntesis se muestran en las últimas dos filas.

4.1.3. Efecto de la relación másica entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada en la eficiencia de la zeolita para la remoción de plomo.

En el proceso de análisis del efecto que tiene la variación del índice de masa (ceniza: NaOH) sobre la capacidad de remoción de plomo en muestras de agua de la zeolita sintetizada. Se construye un diseño experimental que permite comprobar si existe relación entre el índice de masa (Ceniza/NaOH) y el porcentaje de remoción de plomo de muestras de agua.

Tabla 4-4: Resultados experimentales del porcentaje de remoción de plomo en agua en función de la relación entre hidróxido de sodio y ceniza volante pretratada.

Índices de masa	Primera repetición	Segunda repetición	Tercera repetición	Promedio
Z05	99,954	99,954	99,954	99,954
Z10	99,952	99,954	99,953	99,953
Z15	99,954	99,952	99,952	99,953
Z20	99,997	99,954	99,952	99,968
Z25	99,954	99,953	99,954	99,954

Realizado por: Zambrano, 2019.

4.2. Pruebas de hipótesis

4.2.1. Hipótesis general

- Las características de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA permitirá la obtención de zeolita.

La zeolita obtenida a nivel de laboratorio fue obtenida con la variación de la relación másica entre ceniza pretratada e hidróxido de sodio mediante el método de fusión alcalina. Los parámetros optimizados fueron el rendimiento del proceso y la eficiencia en la remoción de ion plumboso en agua.

La muestra de zeolita escogida como idónea es aquella que resultó del producto de un índice de masa entre ceniza pretratada e hidróxido de sodio de uno a dos. Esta muestra de zeolita fue caracterizada mediante un análisis de difracción de rayos X y análisis del espectro obtenido por espectroscopia de infrarrojo.

La aplicación de la técnica de difracción de rayos X a las muestras de zeolita sintetizadas es necesaria para diferenciar las distintas fases de zeolita presentes en la muestra junto con los otros componentes. Este método se basa en la ley de Bragg, que define que las configuraciones estructurales de un cristal, así como los elementos que la conforman difractan de manera diferente un haz de energía (rayos X). Teniendo cada compuesto cristalino una firma específica que lo diferencia de los demás. Esta técnica diferencia entre materiales cristalinos y no cristalinos, detectando el espectro de materiales con estructura simétrica.

Los resultados de los análisis realizados muestran la presencia de al menos un 40%, de compuestos con estructuras que concuerdan con la de la fórmula básica de una zeolita. En la tabla 5-4, se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X, realizado a una muestra de producto del proceso de síntesis.

Tabla 5-4: Resultados del análisis de la zeolita obtenida por difracción de rayos X.

Mineral	Porcentaje	Estructura	Carácter (Zeolita)
Corundum	0	Al_2O_3	No
Albite	0	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	No
Anorthite	26,75	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Si
Andesine	6,95	$(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$, Donde $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ está entre el 30%-50%	Si
Calcite	45,04	CaCO_3	No
Cordierite	5,33	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Si
Gypsum	6,96	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	No
Clinocllore	5,86	$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Si
Hematite	5,51	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	No
Kaolinite	0	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Si
Muscovite_2M1	1,56	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) (\text{F}, \text{OH})_2$	No
Montmorillonite	0	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	No
Vermiculite	0	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	No

Realizado por: Zambrano, 2019.

Como resultado se obtiene que el método permite la formación de compuestos con estructura química tipo para las zeolitas.

El espectro obtenido por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la muestra elegida como idónea luego del análisis de variables involucradas se muestra a continuación:

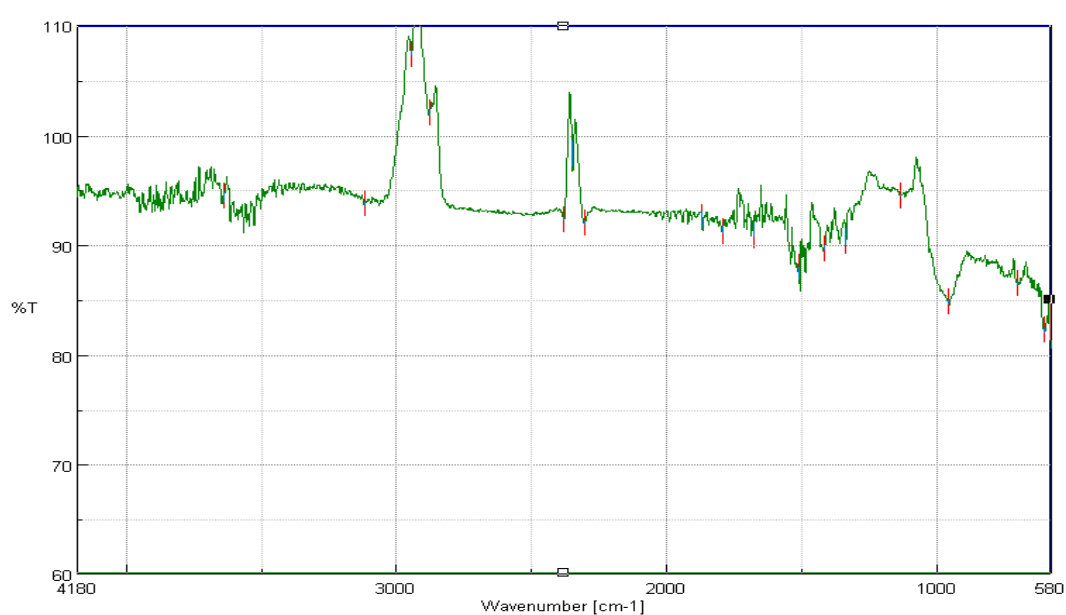


Gráfico 1-4: Determinación de la formación de zeolita a través de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

Realizado por: Zambrano, 2019.

El análisis fue realizado en el espectroscopio de Infrarrojo por Transformada de Fourier del Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica del Chimborazo.

El gráfico 1-4 compara los picos de transmitancia obtenidos en función del número de onda en cm^{-1} . La tabla de picos más relevantes basados en su porcentaje de transmitancia se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 6-4: Resultados del análisis por espectroscopia de infrarrojo de los picos de la transmitancia (%) en función del número de onda (cm^{-1}) de la zeolita obtenida.

Número de onda	Transmitancia	Carácter (Zeolita)
3638,05	94,412	La banda de OH asociada al enlace Si-OH
3117,37	93,7123	No
2945,73	107,331	No
2877,27	101,986	No
2382,62	92,305	No
2351,77	98,2953	No
2304,52	92,0147	No
1871,58	92,49	No
1793,47	91,2461	No
1679,69	90,7765	Pico asociado a la adsorción de agua
1512,88	87,9117	No
1418,39	89,6749	No
1340,28	90,3169	No
1137,8	94,484	Tensión Asimétrica de enlaces externos
960,377	84,7769	Tensión Asimétrica de tetraedros internos (T-O)
704,855	86,5096	Tensión Simétrica de tetraedros internos
606,503	82,2522	Doble Anillo de enlaces externos

Realizado por: Zambrano, 2019.

La formación de zeolita se puede verificar mediante la comparación de los picos con un espectro típico de infrarrojo para zeolita presentes en literatura. Estos picos que corroboran la obtención de zeolita se detallan en la tabla y fueron comparados con estudios previos tales como (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4936) y (Monzón, 2018, p. 164).

4.2.2. Hipótesis específicas

4.2.2.1. Primera hipótesis

- Las características fisicoquímicas de la ceniza proveniente de la combustión en la caldera de la empresa ENDESA-BOTROSA proveerá los datos necesarios para su empleo como materia prima en la obtención de zeolita.

Los resultados de la caracterización de la ceniza obtenida como subproducto de la combustión de residuos madereros para el calentamiento de aceite térmico en la empresa ENDESA-BOTROSA confirmaron la presencia de sílice y aluminio, los cuales son materiales de partida para la síntesis de zeolita. La ceniza analizada contiene 451 mg/L de aluminio y 8650 mg/L de sílice. Los análisis fueron realizados en el Centro de Investigación y Control Ambiental de la Escuela Politécnica Nacional, por lo tanto, la presente hipótesis es verdadera.

4.2.2.2. Segunda hipótesis

- El pretratamiento químico de la ceniza eliminara impurezas tales como restos de carbón y óxidos de hierro, que pueden interferir con el proceso de fusión alcalina.

La eliminación de inquemados fue el primer pretratamiento aplicado a la ceniza con la finalidad de eliminar los restos de materia orgánica y carbón en las cenizas. El porcentaje de inquemados obtenido es de 28,95%, es decir que solo el 71,05% de la ceniza recogida en la caldera puede ser utilizada para la producción de zeolita.

El pretratamiento finaliza con la eliminación de hierro mediante un lavado con ácido clorhídrico, y la posterior eliminación del cloro remanente mediante el método de Mohr con el uso de nitrato de plata. El porcentaje de impurezas de hierro eliminadas oscila entre 30 y 36% del peso de la ceniza calcinada. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Química Analítica y Calidad del Agua, por lo tanto, la hipótesis analizada es verdadera.

4.2.2.3. Tercera hipótesis

- El proceso de fusión alcalina permitirá obtener una zeolita con porcentajes de remoción de ion plumboso comparables con investigaciones previas.

La absorción de ion plumboso en agua fue corroborada con porcentajes mayores al 99,95% de remoción tras las pruebas de remoción realizadas a las zeolitas obtenidas con la variación de los índices de masa entre ceniza pretratada e hidróxido de sodio en el proceso de fusión alcalina.

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Servicios Ambientales de la Universidad Nacional de Chimborazo, por lo tanto, la hipótesis analizada es verdadera

4.2.2.4. Cuarta hipótesis

- El análisis de la influencia de la relación ceniza pretratada-hidróxido de sodio en la fusión alcalina permitirá determinar el rendimiento y la efectividad en la remoción del ion plumboso en agua.

Con la finalidad de corroborar esta hipótesis en primer lugar se analizó la influencia de la relación ceniza pretratada-hidróxido de sodio en la fusión alcalina en la eficiencia de remoción de plomo mediante un análisis ANOVA

Para ello se plantean dos hipótesis como lo indica el test, nula y alternativa:

μ_0 : No existe diferencia significativa entre las medias de los porcentajes de remoción experimentales obtenidos de tratamientos con diferentes índices de masa.

μ_a : Existe al menos un grupo de datos cuya media es diferente de forma significativa a las medias del resto de datos.

Tabla 7-4: Resultados del análisis ANOVA para la eficiencia de remoción de plomo en función de los índices de masa.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia	Valor crítico para F
Entre grupos	0,0004964	4	0,0001241	0,956	0,472	3,478
Dentro de los grupos	0,001298	10	0,0001298			
Total	0,0017944	14				

Realizado por: Zambrano, 2019.

El análisis ANOVA fue aplicado a los resultados por triplicado obtenidos en la tabla 3-4 con un nivel de confianza igual a 0,95. Del análisis se puede deducir debido al nivel de significancia mayor a 0,05 se acepta la hipótesis nula, es decir, los resultados de eficiencia en la remoción de

plomo no tienen diferencias significativas debido a los diferentes índices de masa utilizados entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada.

Además, se realizó un análisis ANOVA para determinar la influencia de los índices de masa utilizados en el rendimiento total del proceso, datos previamente incluidos en la tabla 4-4.

Para ello se plantean dos hipótesis como lo indica el test, nula y alternativa:

μ_0 : No existe diferencia significativa entre las medias de los rendimientos experimentales obtenidos de tratamientos con diferentes índices de masa.

μ_a : Existe al menos un grupo de datos cuya media es diferente de forma significativa a las medias del resto de datos.

Tabla 7-4: Resultados del análisis ANOVA para el rendimiento del proceso en función de los índices de masa.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Significancia	Valor crítico para F
Entre grupos	323,985	4	80,996	156,893	5,62069E-09	3,478
Dentro de los grupos	5,163	10	0,516			
Total	329,147	14				

Realizado por: Zambrano, 2019.

El análisis ANOVA fue aplicado a los resultados por triplicado obtenidos en la tabla 3-4 con un nivel de confianza igual a 0,95. Del análisis se puede deducir debido al nivel de significancia menor a 0,05 se acepta la hipótesis alternativa, es decir, los resultados de rendimiento del proceso existen al menos un grupo cuya media es diferente debido a los diferentes índices de masa utilizados entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada.

Para determinar el índice de masa idóneo en función del rendimiento del proceso se realizó la siguiente gráfica, incluyendo barras de error equivalente a la desviación estándar de los datos de la tabla 3-4.

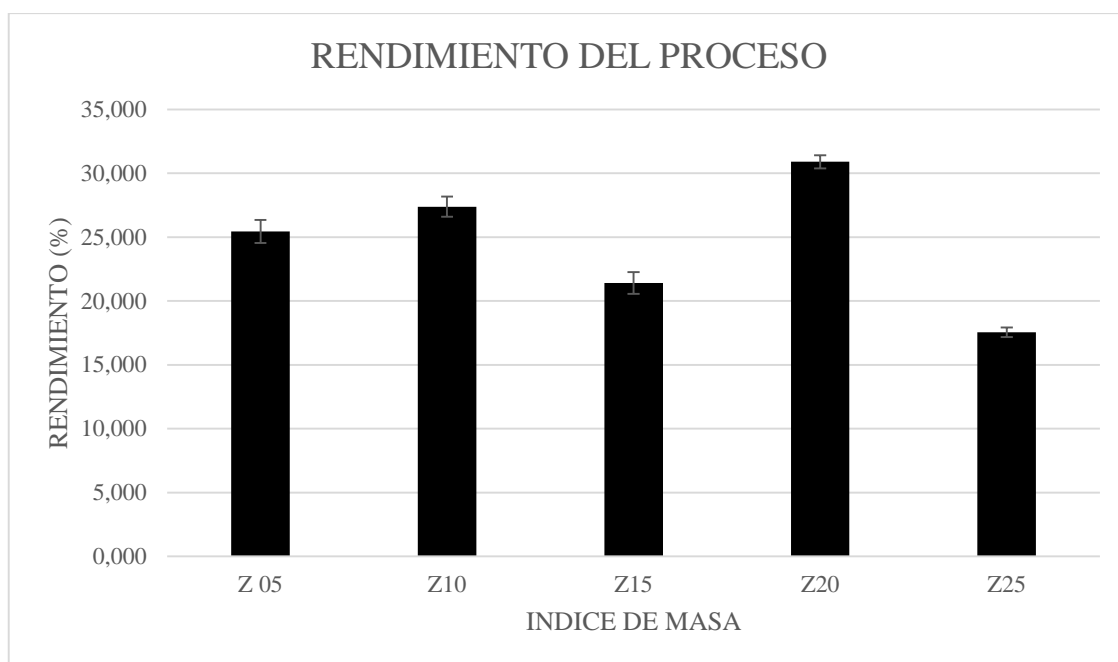


Gráfico 2-4: Rendimiento promedio del proceso en función de los índices de masa.

Realizado por: Zambrano, 2019.

La gráfica demuestra que la relación másica 2 a 1 de hidróxido de sodio con respecto a ceniza pretratada (Z20) ha permitido maximizar el rendimiento del proceso en un promedio de 30,901 \pm 0,513 %.

4.3. Discusión

La síntesis de zeolita requiere un pretratamiento de la ceniza el cual incluye eliminar en primer lugar las impurezas producto de la combustión incompleta de los residuos madereros en el caldero. Estas impurezas constituidas por restos de materia orgánica se eliminaron por calcinación en una mufla a 800 °C por una hora, constituyéndose en un 6.96% de pérdidas por calcinación.

Tras la eliminación de inquemados se procedió a la molienda hasta que el producto pase por malla ASTM 200 y eliminación de impurezas de hierro que pueden interferir en la síntesis de zeolita. Las impurezas de hierro fueron eliminadas mediante un lavado con ácido clorhídrico al 10% y una posterior eliminación de cloruros excedente por el método de Mohr con nitrato de plata.

La ceniza libre de impurezas de hierro fue filtrada y sometida a secado a 105 °C por 24 h y se rotuló como ceniza volante pretratada (CVP). La CVP fue sometida a un proceso de fusión alcalina utilizando diferentes proporciones con hidróxido de sodio.

Las proporciones o índices de masa probados entre el hidróxido de sodio y la CVP fueron de 0,5 a 1 (Z05); 1 a 1 (Z10); 1,5 a 1 (Z15); 2 a 1 (Z20) y 2,5 a 1 (Z25) respectivamente. Todas las pruebas se hicieron por triplicado en las proporciones indicadas se sometieron a fusión alcalina a 550 °C por 1 h. Finalmente se sometieron a un proceso de agitación, filtración y secado para su cristalización como zeolita.

Las diferentes muestras de zeolita obtenidas fueron sometidas a diferentes análisis con la finalidad de comprobar el procedimiento experimental empleado. En primer lugar, se realizó un análisis de remoción de plomo, el cual consistió en agregar 1,5 g de cada una de las muestras de zeolita obtenidas a nivel de laboratorio en 100 mL de una solución 0,01M (2072,10 mg/L) de ion plumboso.

Los resultados de la remoción del plomo en agua fueron corroborados como superiores a trabajos previos (Farro, et al., 2015) , (Arango, et al., 2011) entre otros. Dichos resultados fueron sometidos a un análisis estadístico para determinar si existen diferencias significativas en al menos una de las medias en función de las proporciones de reactivos utilizadas. El análisis ANOVA efectuado con los datos demostró que no existen diferencias significativas en la eficiencia de remoción de plomo con relación a las proporciones másicas de los reactivos utilizados, es decir que para todas las condiciones experimentales probadas la remoción de plomo es superior a 99,5%.

En vista de la falta de diferencias significativas en la remoción de plomo, se realizó el análisis ANOVA en los rendimientos del proceso obtenidos en cada condición experimental realizada por triplicado.

Los resultados del análisis estadístico reflejaron que en cuanto al rendimiento existe al menos un grupo de datos cuya media es diferente de forma significativa a las medias del resto de datos. Esta hipótesis se tomó debido a que el nivel de significancia es mucho menor a 0,05, es decir, está dentro del nivel de confianza de 95% asumido en el análisis.

Los resultados de los promedios del rendimiento fueron graficados en función de los índices de masa utilizados en cada caso. El rendimiento promedio más alto es equivalente a $30,901 \pm 0,513$ % para el caso de zeolita Z20, por tal motivo se escogió esta condición experimental como la más idónea para los fines de obtención de zeolita.

La zeolita Z20 fue sometida a un análisis de difracción de rayos X para determinar los minerales por los cuales está compuesta. Las sustancias con carácter zeolítico halladas fueron: Anortita (23,75%), Andesina (6,95%), Cordierita (5,33%), y Clinocloro (5,86%), tipo NaX debido a que

proporción de sílice/aluminio es menor a 3. De manera global puede deducirse que se obtuvo un material con un 41,86% de sustancias con propiedades zeolíticas para adsorber metales pesados.

Además, la zeolita mencionada fue sometida a un análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, el cual fue comparado con espectros típicos de materiales zeolíticos encontrados en literatura (Byrappa & Suresh, 2007, p. 4936) y (Monzón, 2018, p. 164).

El espectrograma de infrarrojo obtenido demostró tener ciertos picos de transmitancia entre ellos cuales se pueden citar a la banda de OH asociada al enlace Si-OH en $3638,05\text{ cm}^{-1}$, Pico asociado a la adsorción de agua $1679,69\text{ cm}^{-1}$, Tensión Asimétrica de enlaces externos en $1137,8\text{ cm}^{-1}$, Tensión Asimétrica de tetraedros internos (T-O) en $960,377\text{ cm}^{-1}$, Tensión simétrica de tetraedros internos en $704,855\text{ cm}^{-1}$ y Doble Anillo de enlaces externos en $606,503\text{ cm}^{-1}$ de longitud de onda.

Los picos adicionales en el espectrograma corresponden a las demás sustancias encontradas por el análisis de rayos X tales como Calcita, Gypsum, Hematita y Hemuscovita presentes en el material zeolítico debido al gran porcentaje de calcio encontrado en la caracterización inicial de la ceniza volante.

CONCLUSIONES

- La ceniza volante proveniente del caldero de la empresa ENDESA-BOTROSA demostró tener una concentración de 451 mg/kg de aluminio y 8650 mg/kg de silicio, además de tener concentraciones trazas de metales pesados, lo cual la hace idónea para la obtención de zeolita.
- El pretratamiento químico de la ceniza consistió en eliminación de inquemados mediante calcinación, representando una pérdida de masa del 6,96%, eliminación de impurezas de hierro mediante lavado con ácido clorhídrico y eliminación de cloruros excedentes mediante precipitación con nitrato de plata, con una disminución del peso en promedio equivalente al 33,79%.
- La presencia de zeolita en la muestra Z20 fue corroborada mediante un análisis de difracción de rayos X en 41,86% como mezcla de materiales zeolíticos entre los cuales el más importante en peso es la Anortita, una zeolita tipo X. Además, se utilizó un análisis de espectroscopia infrarroja donde se encontraron los picos de transmitancia de materiales zeolíticos encontrados en investigaciones previas.
- La zeolita obtenida demostró tener una eficiencia en la remoción de plomo en agua mayor a 99,5% en todos los ensayos realizados con diferentes relaciones másicas entre hidróxido de sodio y ceniza pretratada sin presentar diferencias significativas entre ellos. Sin embargo, la relación másica idónea se determinó como 2 a 1 (Z20) respectivamente por maximizar el rendimiento del proceso en 30,901% y por presentar diferencias significativas con el promedio de los datos experimentales restantes tras la aplicación de un test ANOVA.

RECOMENDACIONES

- La producción de zeolita a una posterior escala piloto requerida en un horno que garantice la calcinación completa de la ceniza en la etapa de la eliminación de inquemados puesto que a nivel de laboratorio se requirieron hasta tres calcinaciones para obtener libre de materia orgánica.
- La cantidad relativa de calcio en la ceniza sugieren posibles aplicaciones de esta como aditivos en la fabricación de cemento.
- Debido a la aplicación corroborada de la zeolita en la remoción de plomo en agua se recomienda una investigación complementaria del material zeolítico obtenido en remoción de otros metales pesados en aguas residuales.

BIBLIOGRAFÍA

ALBERTA ENVIRONMENT. *Standards and Guidelines for the Use of Wood Ash as a Liming Material for Agricultural Soils.* [En línea] Julio de 2002. [Citado el: 26 de Junio de 2019.] <https://open.alberta.ca/dataset/632e9321-0d49-493e-ad3ff2c166d07fd0/resource/f9f24d3d-2f9c-4031-b8cf1ce98ba59aa5/download/guidewoodashlimingagriculturalsoil2002>.

ALVARADO, R. *Operaciones Básicas de Laboratorio- Técnicas de cristalización.* (2013), Cristalización, pp. 8.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *PE-16 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 3500.* 23. 2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 4500.* 2017.

ARANGO, Nancy, y otros. *Zeolitas a partir de cenizas volantes generadas en las centrales carboeléctricas para el tratamiento de agua contaminada con Mn y Pb.* 1, (2011), Tecnología, Ciencia, Educación, Vol. 26, pp. 5-13.

BAERLOCHER, D y MCCUSKER, L. Database of Zeolite Structures. [En línea] 2016. <http://www.izastructure.org/databases/>.

BARRER, R. *Hydrothermal chemistry of zeolites.* (1982), pp. 24.

BEATY, R y Kerber, J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Second Edition.* 1993, The Perkin-Elmer Corporation, pp. 96.

BECK, H. P. *Micropor espectroscopia infraroja.* Enero de 1993.

BOX, P. *Tecnología en breve filtración.* (2009), The National Environmental Services Center at West Virginia University, pp. 1,2.

BYRAPPA, K y SURESH, B. *Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy.* 6, 2007, Asian Journal of Chemistry, Vol. 19, pp. 4933-4935.

CURI, Adilson, et al. *Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros*. 6, (2006), Información tecnológica, Vol. 17, pp. 111-11/8.

ENDESA-BOTROSA. *Quienes somos*. [En línea] 2018. <http://www.endesabotrosa.com/>.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 6020 A. [En línea] Enero de 1998. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6020a.pdf>.

FARRO, Nelson, et al. *Influencia de la proporción de hidróxido de sodio a cenizas volantes en la obtención de zeolitas para purificar efluentes acuosos contaminados con metales pesados*. (2015), Ciencia y Tecnología, pp. 127-140.

GÓMEZ, José. 2001. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. [En línea] 2001. [Citado el: 26 de Mayo de 2019.] <https://eprints.ucm.es/4846/1/T25174.pdf>.

GONZÁLEZ, Lucía. 2012. *Optimización del proceso de combustión para el tratamiento de la caliza en la obtención de cal y derivados de la corporación de los nevados*. Riobamba : Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2012.

GOUMANS, J, SLOOT, H y AALBERS, Th. *Environmental Aspects of construction with waste materials*. (1994), Studies in Environmental Science, pp. 60.

HENMI, T. *Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment*,. (1987), Clay Science, pp. 277-282.

HÖLLER, H y WIRSCHING, U. *Zeolites formation from fly ash* . 1985 , Fortschritte der Mineralogie, pp. 21-63.

KOSHYA, Nevin y SINGH, D. *Fly ash zeolites for water treatment applications*. (2016), Journal of Environmental Chemical Engineering, pp. 1460-1472.

LAZA, J.M. 2014. Propiedades de los polímeros en estado sólido. [En línea] 2014. https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/8682/mod_resource/content/1/Tema_5._Cristalizacion_tecnicas_experimentales_y_teorias_cineticas_.pdf.

MINTOVA, S. 2016. Verified syntheses of zeolitic materials. [aut. libro] Third. s.l. : Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016, pp. 23.

MONZÓN, Jorge. 2018. Síntesis y Aplicaciones Tecnológicas de Materiales Zeolíticos Obtenidos a partir de Cenizas Industriales. [En línea] 2018. [Citado el: 23 de Junio de 2019.] <http://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/123456789/2854/S%C3%ADntesis%20y%20aplicaciones%20tecnol%C3%B3gicas%20de%20materiales%20zeol%C3%ADticos%20obtenidos%20a%20partir%20de%20cenizas%20industriales.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

MONDRAGÓN, Fanor, et al. *New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials.* (1990), Fuel, pp. 263-266.

Ojha, Keka, Narayan, Pradhan y Samanta, Amar. *Zeolite from fly ash: synthesis and characterization.* (2004), Indian Academy of Sciences, pp. 555-564.

PÉREZ, Nelson y W. Farro. *Influencia de la proporción de hidróxido de sodio a cenizas volantes en la obtención de zeolitas para purificar efluentes acuosos contaminados con metales pesados.* (2015), Ciencia y Tecnología, pp. 128,129.

PÉREZ, Miriam. *Cristalización.* (2015), Facultad de Farmacia, pp. 39.

Q. TECNOLOGIA. Volumetría de Precipitación. [En línea] 2010.

RALPH, P y FESSENDEN, J. *Organic Laboratory Techniques 3.* (2000), pp. 3.1 - 3.5.
Pure zeolite synthesis from silica extracted coal fly ashes. **Moreno, Natalia, et al. 2002.** 2002, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, pp. 274-279.

ROCHA, E. Principios básicos de espectroscopía . *Universidad Autonoma de Chihuahua.* [En línea] Septiembre de 2000. fcq.uach.mx/index.php/docencia/columna-2/material.../15-analisis-instrumental?.

ROMERO, María. Adsorción. *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO₂ por nanotubos de carbono: un estudio de simulación.* Sevilla : Universidad de Sevilla, (2012), pp. 5-16.

SHIGEMOTO, N, HAYASI, H y MIYAURA, K. *Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction.* (1993), Journal of Materials Science, pp. 4781-4786.

SHIGEMOTO, K, et al. *Zeolite from fly ash synthesis and characterization.* (1992), Nippon Kagaku Kaishi.

SOLLA-Gullón, F, RODRÍGUEZ-SOALLEIRO, R y MERINO, A. *Evaluación del aporte de cenizas de madera como fertilizante de un suelo ácido mediante un ensayo en laboratorio.* 3, (2001), Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg, Vol. 16, pp. 379-373.

TUBERT, Ivan y TALANQUER, Vicente. *Educación Química.* (2017), UNAM, pp. 10.

VALDIVIESO, Carlos, VALDIVIESO, Roberto y VALDIVIESO, Oscar. *Determinación del tamaño muestral mediante el uso de árboles de decisión.* (2011), Investigación & Desarrollo, pp. 148-176.

ANEXOS

Anexo A: Caracterización físicoquímicas de la ceniza



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y CONTROL AMBIENTAL

Campus Politécnico "José Rubén Orellana Ricaurte" • Calle Ladrón de Guevara E 11-253

Tel.: (+593-2) 2976300 / 3938780 Ext.: 2151 • Línea directa: (+593-2) 3938864 • Apartado 17-01-2759 • E-mail: cicam@epn.edu.ec

Quito - Ecuador



Acreditación N° OAE LE 2C 06-012
LABORATORIO DE ENSAYOS

INFORME DE RESULTADOS

Quito, 18 de diciembre de 2015

No. IRS18-895

Ref. ST18-298

DATOS DE CLIENTE

Solicitado por: ENCHAPES DECORATIVOS ENDESA

Atención: Sr. Luis Salcedo

Dirección: Av. Morán Valverde OE1-63 y Panasur

Identificación de la muestra: ninguna

Fecha de recolección: 8 de noviembre de 2018

Responsable del muestreo: CICAM

Teléfono: 2676700

Origen/lugar de muestreo: Caldero de la fábrica

Tipo de muestra: Otros

Tipo de envase: Plástico

Llegó refrigerada: Si

Se utilizó preservante: No

LABORATORIO

Número de ingreso al laboratorio: MS-18- 895

Fecha de ingreso al Laboratorio: 2018-11-26

PARÁMETRO	UNIDAD	RESULTADO	FECHA DEL ANÁLISIS	PROCEDIMIENTO	
(*) Aluminio	(*) Aluminio	mg/kg	451	2018-12-04	PE-31/SM Ed.23, 2017,3500- Al/Espectrofotometría VIS
(**) Arsénico	(**) Arsénico	mg/kg	0,11	2018-12-04	EPA 6020 A
(**) Cadmio	(**) Cadmio	mg/kg	7,27	2018-12-04	Voltamétrico / Espectrofotométrico / EPA 6020 A
(**) Calcio	(**) Calcio	g/kg	314,83	2018-12-04	PE-16/SM, Ed.23, 2017, 3500 - Ca B)/Cálculo Volumetría
(*) Conductividad	(a) Conductividad	μS/cm	43,6	2018-11-29	PE-11/ SM Ed.23, 2017,2510 B/ Electrométrico
(*) Cromo total	(*) Cromo total	mg/kg	<20	2018-12-05	PE-52/ SM Ed.23, 2017, 3500 - Cr B/ Espectrofotometría VIS
(*) Hierro total	(*) Hierro total	mg/kg	2880	2018-12-04	PE-20/ SM Ed.23, 2017, 3500 - Fe B/ Espectrofotometría VIS
(**) Magnesio	(**) Magnesio	g/kg	32,21	2018-12-04	PE-17/SM Ed.23, 2017, 3500 - Mg B/ Cálculo volumétrico
(**) Mercurio	(**) Mercurio	mg/kg	<0,01	2018-12-04	Voltamétrico / EPA 6020 A
(*) pH	(a) pH	NA	13,33	2018-11-29	PE-02/ SM Ed.23, 2017, 4500 - H+ B/ Electrométrico
(**) Plomo	(**) Plomo	mg/kg	55,22	2018-12-04	APHA 3500 - Pb B, Colorimétrico / Voltamétrico / EPA 6020 A
(*) Sílice (SiO ₂)	(*) Sílice (SiO ₂)	mg/kg	8650	2018-12-05	SM Ed.23, 2017, 4500- Si/Espectrofotometría VIS
(*) Silicio (SiO ₂)	(*) Silicio (SiO ₂)	mg/kg	4040	2018-12-05	SM Ed.23, 2017, 4500-Si
(*) Zinc	(*) Zinc	mg/kg	209	2018-12-05	PE-05/ SM Ed.23, 3500 - Zn B/ Espectrofotometría VIS

NOTA: ESTE INFORME SÓLO AFECTA A LA MUESTRA SOMETIDA A ENSAYO

(a) Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación N° OAE LE 2C 06-012

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación

"Los resultado marcados con (**) fueron proporcionados por el laboratorio de Análisis Instrumental de la Escuela Politécnica Nacional, cuya competencia para la ejecución de este ensayo ha sido evaluada mediante el procedimiento interno del Sistema de Gestión de Calidad del CICAM.

NOTA: La incertidumbre de la medición de este ensayo se encuentra disponible para el cliente, cuando lo requiera.

Revisado por: Jairo Jimpikit
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado por: MSc. Carola Fierro
RESPONSABLE DE LABORATORIO

Anexo B: Análisis de remoción del plomo



LABORATORIO DE SERVICIOS AMBIENTALES



Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación No. OAE LE C 12-006

Nº SE: 087-19

INFORME DE ANALISIS

NOMBRE: Erika Zambrano

INFORME Nº: 087-19

EMPRESA: Proyecto de Tesis ESPOCH

Nº SE: 087-19

DIRECCIÓN: Cda. Juan Montalvo

FECHA DE RECEPCIÓN: 10-06-19

TELÉFONO: 0993580480

FECHA DE INFORME: 12-06-19

NÚMERO DE MUESTRAS: 1, Solución de Zeolita

TIPO DE MUESTRA:

IDENTIFICACIÓN:

MA-178-19

Agua

El laboratorio se responsabiliza solo del análisis, no de las muestras.

RESULTADO DE ANÁLISIS

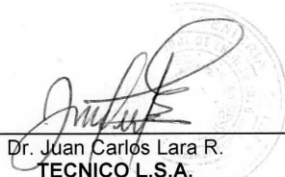
MA-178-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,0047	N/A	10-06-19

MÉTODOS UTILIZADOS: Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales APHA, AWWA, WPCF, STANDARD METHODS 22ª EDICIÓN y métodos HACH adaptados del STANDARD METHODS 22ª EDICIÓN.

RESPONSABLES DEL ANÁLISIS:

Dr. Juan Carlos Lara
Benito Mendoza T., Ph.D.


Dr. Juan Carlos Lara R.
TECNICO L.S.A.

-Los resultados de este informe corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s).
- Los ensayos marcados con (*) no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.
-Se prohíbe la reproducción parcial de este informe sin la autorización del laboratorio.

FMC2101-01



LABORATORIO DE SERVICIOS AMBIENTALES

Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación No. OAE LE C 12-006



Nº SE: 090-19

INFORME DE ANALISIS

NOMBRE: Erika Zambrano

INFORME Nº: 090-19

EMPRESA: Proyecto de Tesis ESPOCH

Nº SE: 090-19

DIRECCIÓN: Cdra. Juan Montalvo

FECHA DE RECEPCIÓN: 18-06-19

TELÉFONO: 0993580480

FECHA DE INFORME: 20-06-19

NÚMERO DE MUESTRAS: 14, Solución de Zeolita

TIPO DE MUESTRA:

IDENTIFICACIÓN:	MA - 181-19	1/0.5 (1)	Agua
	MA - 182-19	1/1 (1)	Agua
	MA - 183-19	1/1.5 (1)	Agua
	MA - 184-19	1/2.5 (1)	Agua
	MA - 185-19	1/0.5 (2)	Agua
	MA - 186-19	1/1 (2)	Agua
	MA - 187-19	1/1.5 (2)	Agua
	MA - 188-19	1/2 (2)	Agua
	MA - 189-19	1/2.5 (2)	Agua
	MA - 190-19	1/0.5 (3)	Agua
	MA - 191-19	1/1 (3)	Agua
	MA - 192-19	1/1.5 (3)	Agua
	MA - 193-19	1/2 (3)	Agua
	MA - 194-19	1/2.5 (3)	Agua

El laboratorio se responsabiliza solo del análisis, no de las muestras.

RESULTADO DE ANÁLISIS

MA -181-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,95	N/A	18-06-19

MA -182-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,99	N/A	18-06-19

MA -183-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,96	N/A	18-06-19

-Los resultados de este informe corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s).
- Los ensayos marcados con (*) no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.
-Se prohíbe la reproducción parcial de este informe sin la autorización del laboratorio.



LABORATORIO DE SERVICIOS AMBIENTALES



Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación No. OAE LE C 12-006

Nº SE: 090-19

MA -184-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,95	N/A	18 - 06 - 19

MA -185-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,96	N/A	18 - 06 - 19

MA -186-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,95	N/A	18 - 06 - 19

MA -187-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,98	N/A	18 - 06 - 19

MA -188-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,95	N/A	18 - 06 - 19

MA -189-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,98	N/A	18 - 06 - 19

MA -190-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,96	N/A	18 - 06 - 19

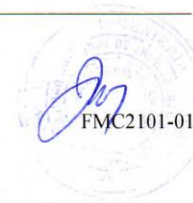
MA -191-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo *	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,97	N/A	18 - 06 - 19

-Los resultados de este informe corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s).

- Los ensayos marcados con (*) no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.

-Se prohíbe la reproducción parcial de este informe sin la autorización del laboratorio.





LABORATORIO DE SERVICIOS AMBIENTALES



Laboratorio de ensayo acreditado por el SAE con acreditación No. OAE LE C 12-006

Nº SE: 090-19

MA -192-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,98	N/A	18 - 06 - 19

MA -193-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,99	N/A	18 - 06 - 19

MA -194-19

PARÁMETROS	UNIDADES	MÉTODO/PROCEDIMIENTO	RESULTADO	U(K=2)	FECHA DE ANÁLISIS
* Plomo	mg/l	STANDARD METHODS 3500 - Pb - 3111B	0,96	N/A	18 - 06 - 19

MÉTODOS UTILIZADOS: Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales APHA, AWWA, WPCF, STANDARD METHODS 22ª EDICIÓN y métodos HACH adaptados del STANDARD METHODS 22ª EDICIÓN.

RESPONSABLES DEL ANÁLISIS:

Dr. Juan Carlos Lara
Benito Mendoza T., Ph.D.


Dr. Juan Carlos Lara R.
TECNICO L.S.A.

- Los resultados de este informe corresponden únicamente a la(s) muestra(s) analizada(s).
- Los ensayos marcados con (*) no se encuentran dentro del alcance de acreditación del SAE.
- Se prohíbe la reproducción parcial de este informe sin la autorización del laboratorio.

Anexo C: Análisis de la muestra Z20 por difracción de rayos X



ESPOCH

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

**FACULTAD DE CIENCIAS
LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA**

INFORME DE ANÁLISIS

Análisis solicitado por: Srta. Erika Zambrano

Fecha de Análisis: 10 de junio del 2019

Tipo de muestras: Material inorgánico; Zeolita

El presente trabajo de análisis fue realizado en la empresa Cemento Chimborazo como parte de colaboración a la Facultad de Ciencias ESPOCH.

MINERALES ENCONTRADOS	Unidad %
Corundum	0,00
Albite	0,00
Anorthite	26,75
Andesine	6,95
Calcite	45,04
Cordierite	5,33
Gypsum	6,96
Clinocllore	5,86
Hematite	8,51
Kaolinite	0,00
Muscovite-2M1	1,56
Montmorillonite	0,00
Vermiculite	0,00

Observaciones: Método de determinación Difracción de rayos X. Equipo D2 PHASER.

Atentamente.

Dra. Gina Álvarez R.



LABORATORIO DE CALIDAD DEL AGUA

Nota: El presente informe afecta solo a la muestra analizada.

Anexo D: Detalle de los procedimientos experimentales

Anexo D-1

A)



B)



C)



D)



Anexo D-1: Recolección de la ceniza

- A) Ceniza volante
- B) Molienda de la ceniza
- C) Pesaje de la ceniza
- D) Calcinación a 800 °C, 1h

Anexo D-2

A)



B)



C)



D)



Anexo D-2: Pretratamiento de la ceniza

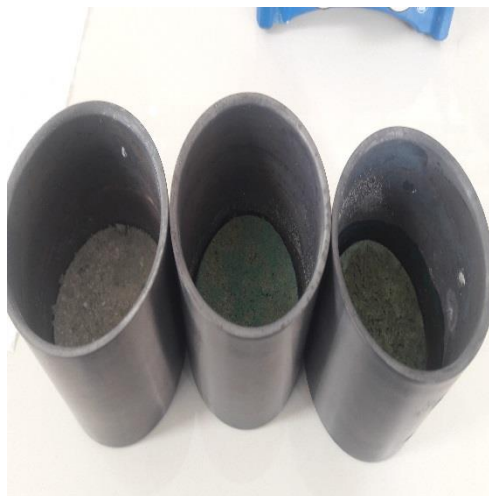
- A) Lavado de las muestras con HCl al 10%
- B) Agitación magnética a 80 °C, 2h
- C) Filtrado mediante una solución de cloruros (AgNO_3)
- D) Secado de las muestras en una estufa a 105 °C, 24h

Anexo D-3

A)



B)



C)



Anexo D-3: Fusión Alcalina

A) Modelo experimental con las dosificaciones de NaOH

B) Fundición en la mufla a una temperatura de 550 °C, 1h

C) Agitación magnética durante 24h

Anexo D-4

A)



B)



C)



D)



Anexo D-4: Postratamiento de la ceniza

A) Lavado del producto hasta llegar a un pH 10

B) Secado de la muestra obtenida de zeolita a una temperatura de 105 °C, 24h

C) Molido de la muestra final zeolita tipo X

D) Muestras de la zeolita con solución de Pb 0,01M